

**Einfluss der Partikelgröße von Granulaten auf deren Verarbeitung im 3D-Druck-Verfahren und die Beschaffenheit von 3D-gedruckten Implantatkeramiken**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik

der Universität Rostock

vorgelegt von

Sebastian Spath

geb. am 29.09.1980 in Malchin

urn:nbn:de:gbv:28-diss2014-0163-2

**Gutachter:**

1. Gutachter: Prof. Dr. Hermann Seitz  
Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik  
Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Detlef Behrend  
Lehrstuhl Werkstoffe für die Medizintechnik  
Universität Rostock
3. Gutachter: Dr. Daniel Günther  
voxeljet AG

**Datum der Einreichung:** 18. November 2013

**Datum der Verteidigung:** 09. Juli 2014

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1	Ausgangssituation.....	1
1.2	Vorgehensweise und Zielsetzung .....	3
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Stand der Technik .....</b>	<b>6</b>
2.1	Biomedizinische Grundlagen.....	6
2.1.1	Der menschliche Knochen .....	6
2.1.2	Knochendefekte und Knochentransplantate .....	7
2.1.3	Anforderungen an Knochenersatzmaterialien.....	8
2.1.4	Implantat-Gewebe-Interaktion .....	10
2.1.5	Knochenersatzmaterialien.....	11
2.1.6	Ausgangsmaterial Hydroxylapatit .....	13
2.1.7	Porosität und Festigkeit von Knochenersatzmaterialien.....	14
2.2	Generative Fertigungsverfahren .....	18
2.2.1	Begriffsbestimmung.....	18
2.2.2	Systematik der generativen Fertigungsverfahren.....	19
2.2.3	Verfahrensgrundlagen der generativen Fertigungsverfahren.....	20
2.2.4	Ausgewählte Fertigungsverfahren .....	21
2.2.5	Anwendungen der GFV in der Medizintechnik.....	28
2.3	Granulate.....	31
2.3.1	Granulateigenschaften.....	32
2.3.2	Packungsdichte von Granulaten.....	36
2.3.3	Fließfähigkeit .....	45
2.3.4	Interpartikuläre Haftkräfte .....	46
2.3.5	Benetzung von Granulaten.....	49
<b>3</b>	<b>Materialien und Methoden .....</b>	<b>52</b>
3.1	Materialsystem.....	52
3.2	Prozesskette zur Herstellung 3D-gedruckter Bauteile .....	55
3.2.1	Datenerfassung und -aufbereitung .....	55
3.2.2	3D-Drucker .....	58
3.2.3	Bauprozess und Entnahme .....	62
3.2.4	Nachbereitung/Sintern .....	63
3.3	Charakterisierung.....	65
3.3.1	Schütt- und Rütteldichte .....	65

3.3.2	Fließfähigkeit .....	66
3.3.3	Schichtauftragsgüte .....	69
3.3.4	Mechanische Festigkeit .....	71
3.3.5	Porosität .....	72
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>75</b>
4.1	Partikelgrößenanalyse und Kombination von Granulaten .....	75
4.2	Eignung des Calciumphosphatgranulats für den 3D-Druck .....	79
4.2.1	Untersuchung verschiedener Schichtauftragsmechanismen .....	79
4.2.2	Schütt- und Rütteldichte .....	80
4.2.3	Ermittlung der Fließfähigkeit .....	83
4.2.4	Optimierung des Bindereintrags .....	90
4.3	Einfluss der Partikelgröße auf 3D-gedruckte Knochenersatzimplantate .....	96
4.4	Auswahl geeigneter Granulate .....	103
4.5	Wahl des Recoatingsmechanismus .....	105
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>106</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>108</b>
<b>7</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>121</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Ausgangssituation

Knochendefekte können auf unterschiedlichste Weise hervorgerufen werden. Typische Ursachen sind Frakturen oder Zysten [1]. Ein wichtiges klinisches Problem ist dabei die Tatsache, dass der menschliche Körper nicht in der Lage ist, Knochendefekte ab einer bestimmten Größe selbstständig zu reparieren [2]. Die von der Lokalisation abhängige Dimension des Defekts wird als kritische Größe (Critical Size Defect, CSD) bezeichnet. Zur Wiederherstellung der Funktion des Skeletts bzw. des Bewegungsapparates wird der Defekt nach krankheits- oder unfallbedingter Schädigung durch Implantate aufgefüllt. Im Idealfall sollte bei der Versorgung dieses Defekts das nicht mehr vorhandene menschliche Material mit einem Implantat, welches aus einem Stoff ähnlich dem menschlichen Knochen besteht, geometrisch eins zu eins ersetzt werden.

Die patientenindividuelle Versorgung von Knochendefekten einer kritischen Größe mit stabilen Implantaten ist ein viel beforschtes Feld der regenerativen Medizin. Konventionelle Therapieformen bedienen sich körpereigenen Materialien, aber auch körperfremden, wie z.B. Metallen oder Knochenersatzmaterialien (KEM) tierischen Ursprung. Jedoch eignen sich diese Materialien nur bedingt zur Behandlung, da sie zum einen materialtechnische Nachteile aufweisen (Metalle), Infektionsrisiken bergen, eine hohe Patientenbelastung zur Folge haben können und nur begrenzt verfügbar sind (körpereigenes KEM) [3]. Zudem bieten diese Materialien nur eine unzureichende Möglichkeit der patientenindividuellen Versorgung.

Aus verschiedenen Gründen hat sich daher, neben den bereits erwähnten Therapieformen, die Verwendung von synthetischen Fremdmaterialien etabliert. Als Materialien werden verschiedene Metalle, Polymere und Calciumphosphate verwendet. Diese weisen neben der potenziell unbegrenzten Verfügbarkeit und biologischen Unbedenklichkeit eine Reihe weiterer Vorzüge auf. Primäre Zielstellung war dabei die Versorgung der Wundstelle mit einem körperfreundlichen und dauerhaft stabilen Knochenersatz, welcher sich im Idealfall dazu eignet, individuell an den Patientendefekt anpassbar zu sein.

Hydroxylapatit ist ein Material aus der Gruppe der Calciumphosphate, welches die genannten Anforderungen erfüllt. Dieses Material wird seit etwa 20 Jahren für den Einsatz in Knochendefekten verwendet und bietet hervorragende biologische Eigenschaften [4]. Die Eignung als Knochenersatzmaterial wurde in unzähligen Studien bestätigt und die Keramik in klinischen Anwendungen erfolgreich eingesetzt [5]. Zudem kann dieser Stoff auch mit den unterschiedlichsten Verfahren verarbeitet werden. Im Einsatz sind dabei Gieß- und Pressverfahren, welche allerdings eine individuelle Fertigung als auch eine komplexe Geometrie (z.B. mit Hinterschnitten) nicht erlauben.

Mit dem Verfahren des 3D-Druckens aus der Gruppe der generativen Fertigungsverfahren ist es möglich, direkt aus Computerdaten passgenaue Knochenersatzimplantate aus Calciumphosphaten herzustellen (s. Abbildung 1-1) [6].

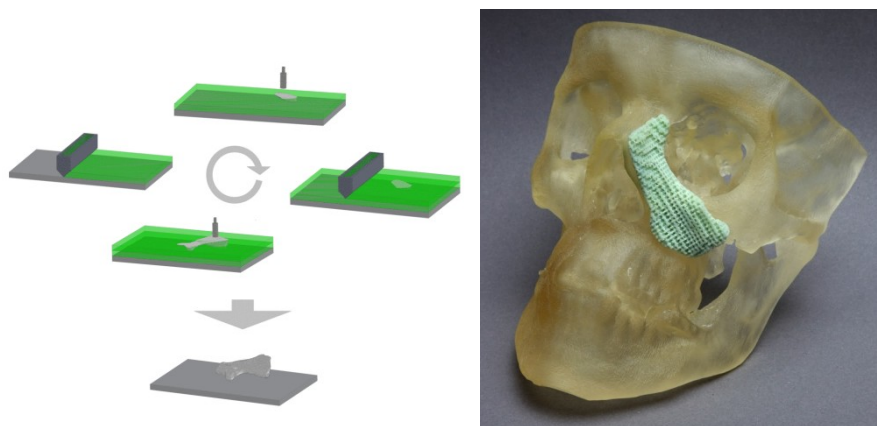


Abbildung 1-1: 3D-Druckprozess (links), individuelles Knochenersatzimplantat (rechts)

Für die Verwendung im 3D-Druckverfahren muss sich das Material in einem pulverförmigen Zustand befinden. Idealerweise sollten die Einzelpartikel im Sinne einer guten Verarbeitungsfähigkeit eine rundliche Form besitzen. Daher werden die Pulver oftmals in einem Sprühgranulationsverfahren hergestellt und den Einzelpartikeln somit eine kugelige Gestalt verliehen. Dies stellt zum einen die gewünschten Verarbeitungseigenschaften des Pulvers für das 3D-Druckverfahren sicher. Zum anderen ermöglicht die Kugelform eine hohe gewünschte Porosität der hergestellten Implantate, welche für das Einwachsverhalten der Implantate im Körper von großer Bedeutung ist. Diese Forderung nach hoher Porosität geht allerdings zu Lasten der mechanischen Stabilität, welche bei gesinterter Implantatkeramik für viele Anwendungen als kritisch anzusehen ist. Im Idealfall würden daher Porosi-

tät und mechanische Festigkeit auf den jeweiligen Anwendungsfall ausgelegt werden um somit einen Einsatz in kritischen Bereichen doch noch zu erlauben. Diese Anpassung der gegenläufigen Eigenschaften Festigkeit und Porosität kann über eine gezielte Beeinflussung des Ausgangsmaterials erfolgen.

## **1.2 Vorgehensweise und Zielsetzung**

Bislang wurde das gesamte Granulat, welches beim Sprühtrocknungsprozess entsteht, verarbeitet. Jedoch bietet das gezielte Auftrennen dieses Granulats in einzelne Fraktionen mittels Siebung die Möglichkeit, die Beschaffenheit des hergestellten Implantats in gewünschter Weise zu beeinflussen. Dabei sind die gegensätzlichen Eigenschaften Porosität und mechanische Festigkeit von großer Bedeutung. Eine hohe Porosität ist für das Einwachsverhalten des Implantats im Körper entscheidend. Jedoch wird eine Erhöhung der Porosität mittels Veränderung der Partikelgrößenverteilung auch eine Festigkeitsverminderung nach sich ziehen.

Porosität kann auch aus Sicht der Infiltrierbarkeit eine wichtige Rolle spielen. Ein gesinteres Keramikimplantat besitzt eine sehr hohe Härte und naturgemäß geringe Elastizität. Damit ist das Einsatzgebiet für derartige Implantate stark eingeschränkt. Es wird versucht, den Mangel an elastischer Verformungsfähigkeit durch Infiltration mit Polymeren zu beseitigen. Eine große Porosität würde mehr Infiltrat zulassen und damit Festigkeitssteigerungen erlauben.

Weiterhin kann durch die Fraktionierung des Granulats wiederum Einfluss auf die Verarbeitung im 3D-Druckverfahren genommen werden. Für die Verarbeitung im 3D-Druckprozess steht eine gute Fließfähigkeit im Vordergrund, wodurch ein möglichst homogener Schichtauftrag erzeugt werden soll. Jedoch ist eine gute Fließfähigkeit erst bei größeren Fraktionen zu erwarten. Allerdings bewirken größer werdende Partikel wiederum eine höhere Porosität und demzufolge eine verminderte Festigkeit der Implantate. Zudem werden infolge des variierenden Partikeldurchmessers entstehende Eigenschaftsveränderungen der einzelnen Fraktionen, wie z.B. Dichte und Benetzungsvermögen, andere Volumenverhältnisse von Pulver zu Binder erfordern. Aufgrund bisher mangelnder Charakterisierungsmethoden im Bereich des 3D-Druckens sollen ähnliche Fragestellungen und

Prüfmethode aus anderen industriellen Bereichen recherchiert und auf deren Übertragbarkeit untersucht werden. Auch wenn, wie z.B. im Fall der Fließfähigkeit, die Analyse einer Vielzahl von Materialeigenschaften in vielen industriellen Anwendungen eine wichtige Rolle spielt, rückten diese 3D-Druck-relevanten Granulateigenschaften erst in den letzten Jahren in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen. Lange Zeit wurde die Partikelgröße vornehmlich in Zusammenhang mit der Verbesserung der Oberflächeneigenschaften untersucht [7]. Jedoch konzentrieren sich neuere Untersuchungen auch auf die Bestimmung des Einflusses auf Fließfähigkeit, Pulverbettauheit und Benetzbarkeit sowie auf Eigenschaften 3D-gedruckter Bauteile wie Auflösung und Genauigkeit [8].

Bei einer veränderten Zusammensetzung des Granulats gilt es zu klären, welche Folgen sich daraus für Verarbeitungsprozess und Bauteile ergeben. Ziel dieser Arbeit ist es daher, den Einfluss der Partikelgrößenverteilung eines Granulats auf den 3D-Druckprozess als auch auf die Beschaffenheit der hergestellten Implantate zu untersuchen und ein Optimum der beschriebenen und z.T. gegenläufigen Eigenschaften abzuleiten. Dies soll zum einen durch experimentelle Methoden zur Bestimmung definierter Granulat- und Implantateigenschaften erfolgen. Die etablierte Charakterisierungsmethodik wird anschließend auf ihre Aussagekraft hinsichtlich der Eignung von Granulaten für den 3D-Druck-Prozess bewertet. Weiterhin sollen auch mittels theoretischer Betrachtungen und Modelle Aussagen über das Verhalten und die Eignung des Granulats für den 3D-Druck sowie Vorhersagen zu den daraus erwartenden Bauteileigenschaften abgeleitet werden. Aus diesen Betrachtungen soll anschließend zum einen der prozessspezifische Aspekt des Pulver-Binder-Verhältnisses optimiert werden. Zum anderen kann man durch die Kombination von groben und feinen Granalien die Packungsdichte in einem Gemenge sowie die Festigkeit des 3D-gedruckten Bauteils erhöhen. Anhand der Untersuchungsergebnisse soll eine gezielte und vorhersagbare Beeinflussung der Implantateigenschaften ausgehend vom eigentlichen Anwendungsfall mit definierten Anforderungen an Porosität und Festigkeit möglich sein.

Diese ganzheitliche Betrachtung einer möglichen Parametrierung keramischer Knochenersatzimplantate wurde im Zusammenhang mit der Verarbeitbarkeit eines Granulats mittels 3D-Druckprozess bisher noch nicht betrachtet.



Um diese Untersuchungen durchzuführen, war der vorhergehende Aufbau eines 3D-Druckers notwendig. Zielstellung war es, ein selbstentwickeltes, nicht-kommerzielles System zu entwickeln. Dies sollte die Möglichkeit bieten, technische Änderungen schnell und ohne Abhängigkeit eines Druckerherstellers zu implementieren. Kommerzielle Anlagen bieten in der Regel keine Möglichkeit der technischen Veränderung und stellen in sich geschlossene Systeme dar.

Neben der Entwicklung des 3D-Druckers war auch die Etablierung einer robusten Prozesskette notwendig. Dazu gehören Datenvorbereitung (Pre-Processing) sowie Nachbereitungsverfahren zur abschließenden Behandlung der hergestellten 3D-Druck-Bauteile (Post-Processing). Der 3D-Drucker sowie die Prozesskette zur Herstellung 3D-gedruckter Bauteile sind in dieser Arbeit ausführlich dargestellt.

## **2 Grundlagen und Stand der Technik**

### **2.1 Biomedizinische Grundlagen**

#### **2.1.1 Der menschliche Knochen**

Der Knochen nimmt den größten Teil des Hartgewebes im menschlichen Körper ein. Seine Hauptaufgaben sind die mechanische Stabilisierung und der Schutz der Organe vor externen mechanischen Einflüssen. Darüber hinaus fungiert der Knochen als Speicher für die biologisch essentiellen Elemente Phosphor und Calcium. Vom Typ her werden Röhrenknochen (Extremitäten), würfelförmige Knochen (Wirbelkörper, Handwurzelknochen) sowie Plattenknochen (Schädel, Schulterblätter) unterschieden.

Durch seinen Aufbau aus Calciumphosphat und Proteinen (bis zu 90% aus Kollagen) kann man den Knochen in die Kategorie der Verbundwerkstoffe einordnen. Die Belastungen an den menschlichen Knochen sind sehr komplex und können nur durch ein abgestimmtes Zusammenspiel von organischer Matrix (Kollagen), welche für die Elastizität zuständig ist, und anorganischem Mineral (Calciumphosphat), welches für die Härte und Steifigkeit zuständig ist, erreicht werden. Zudem muss der Knochen porös sein um einen guten Stoffaustausch zu gewährleisten. Die relativ dichte äußere Schicht des Knochens, die Corticalis, schließt den weniger dichten porösen Innenraum, die Spongiosa, und das gelartige Knochenmark ein (s. Abbildung 2-1).

Die einzelnen Knochenbälkchen bezeichnet man als Trabekel. Umgeben ist der Knochen von der Knochenhaut (Periosteum). Die mikroskopisch kleinsten Bauelemente von Knochen sind mineralisierte Kollagenfasern, welche aus biologischen Apatit und Kollagen-I-Molekülen bestehen. Die Apatitkristalle sind plattenförmig und nur 2 bis 4 nm dick. Diese Kristalle werden parallel zu den Kollagenfibrillen eingebaut. Das Remodeling ist eine weitere wichtige Eigenschaft des Knochens. Dabei durchläuft der Knochen mit Hilfe spezifischer Knochenzellen einen ständigen Um-, Auf- und Abbau. Ziel muss es sein, eine chemisch und morphologisch mit den Knochenkristalliten identische Calciumphosphat-Phase herzustellen.

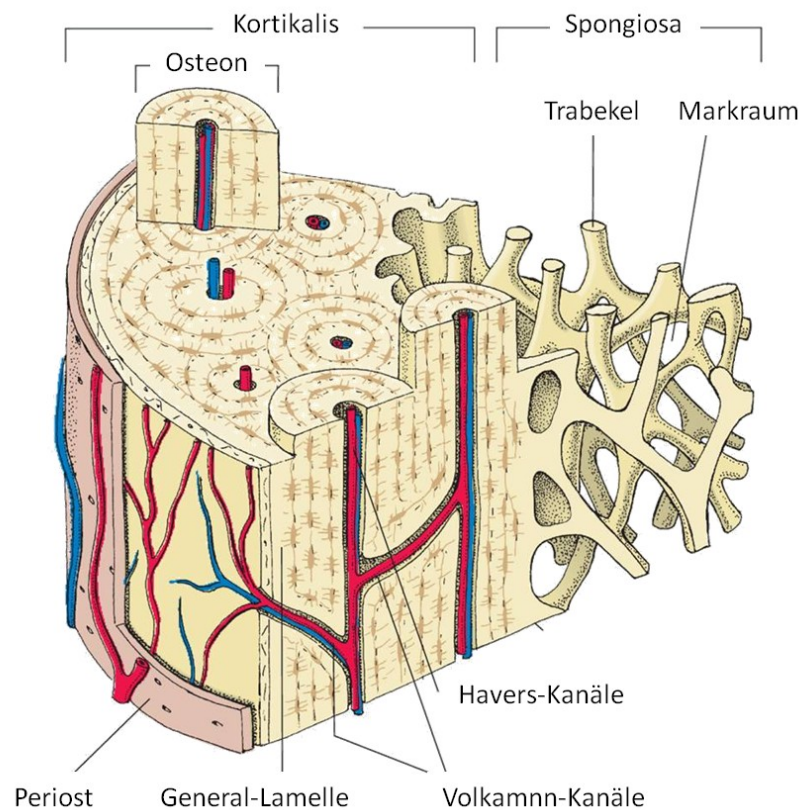


Abbildung 2-1: Der menschliche Knochen [9]

### 2.1.2 Knochendefekte und Knochentransplantate

Ursache für Knochendefekte können Frakturen, Tumore oder Zysten sein [1]. Allerdings ist der menschliche Körper bei Verlust von Knochenmaterial nur bedingt in der Lage, den Defekt selbstständig zu füllen. Ab einer bestimmten kritischen, von der Lokalisation abhängigen, Defektgröße kommt es nicht zum Knochenwachstum in die Fehlstelle, sondern lediglich zum Einwachsen eines primitiven Bindegewebes in den Defekt. Aus diesem Grund sind Behandlungsmethoden notwendig, welche die Defektstelle füllen. Diese haben den Zweck, eine sofortige bzw. in einem absehbaren Zeitraum mechanische Belastung zu erlauben. Es haben sich verschiedene Behandlungsstrategien zur Rekonstruktion von Defektstellen etabliert.

- *Autologes Knochenersatzmaterial*

Die derzeit als Goldstandard angesehene Methode, Knochendefekte zu behandeln, ist der Einsatz von transplantiertem, körpereigenem Knochen und findet in 90 % aller Fälle in der Chirurgie Anwendung. Der autologe Knochen bietet hervorragende biologische Eigen-

schaften, da er sowohl osteokonduktive, als auch osteostimulative und osteoinduktive Effekte aufweist [10]. Jedoch ist ein zusätzlicher Eingriff am Patienten zur Entnahme des Knochenmaterials erforderlich, welcher weitere Komplikationen wie Infekte, Hämatombildung und Nervenschädigung zur Folge haben kann [11]. Zudem ist autologes Material oft nicht in ausreichender Menge vorhanden. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, dass der behandelnde Arzt bei der Versorgung der Defektstelle mit der gegebenen Form des Materials arbeiten muss.

- *Allogenes Knochenersatzmaterial*

Die zweite Möglichkeit ist der Einsatz körperfremder Knochen eines humanen Spenders. Körperfremde Knochen weisen eine gute biologische Verträglichkeit auf. Jedoch könnten Komplikationen durch mögliche Immunreaktionen und Infektionsgefahren ausgelöst werden. Neben Komplikationen, welche durch immunologische Reaktionen des Empfängers auf das Implantat hervorgerufen werden, weisen allogene Transplantate zudem auch Risiken durch die mögliche Übertragung infektiöser Agenzien wie Hepatitis oder HIV auf [12].

- *Xenogenes Knochenersatzmaterial*

Des Weiteren wird Knochenersatz von tierischen Spendern eingesetzt. Dieser ist unbegrenzt verfügbar, jedoch sind die hohe Infektionsgefahr und sowie Immunreaktionen als große Nachteile dieser Behandlungsstrategie zu nennen. Daher kommen nur modifizierte, xenogene Transplantate zum Einsatz.

Die aufgeführten Therapieformen bieten jede für sich Vor- allerdings auch Nachteile, welche biologische als auch therapiebedingte Gründe haben. Ganzheitlich ist jedoch keine hinsichtlich Patientenbelastung und -verträglichkeit optimal, woraus eine große Motivation zu Rekonstruktion von Defekten mit synthetischen Knochenersatzmaterialien resultiert.

### **2.1.3 Anforderungen an Knochenersatzmaterialien**

An Knochenersatzmaterialien für den biomedizinischen Einsatz werden hohe Anforderungen gestellt. Die wichtigsten werden im Folgenden erläutert:

- *Biokompatibilität*

Unter Biokompatibilität ist die Verträglichkeit zwischen einem technischen und einem biologischen System zu verstehen. Nach der European Society für Biomaterials (ESB) ist es „die Fähigkeit eines Materials bei einer spezifischen Anwendung unter entsprechender Empfängerreaktion die Anforderung zu erfüllen.“ Als biokompatibel werden dabei Materialien bezeichnet, welche keine akute oder chronische Entzündungsreaktion hervorrufen und die Differenzierung des Gewebes in der unmittelbaren Umgebung des Implantats nicht verhindern [13]. Dabei wird zwischen der Strukturkompatibilität, welche vorliegt, wenn das Implantatmaterial ähnliche mechanische Eigenschaften wie das Empfängermaterial aufweist, und der Oberflächenkompatibilität unterschieden. Diese liegt vor, wenn physikalische, chemische, biologische und morphologische Oberflächeneigenschaften ebenfalls an das Empfängergerewebe angepasst sind. Wenn beide Eigenschaften zutreffen, kann das Implantatmaterial als biokompatibel angesehen werden.

- *Osteokonduktivität/Osteoinduktivität*

Das Implantat sollte den umliegenden Knochen dazu anregen, in die Defektstelle einzuwachsen. Der Begriff der „Leitschiene“ umschreibt die Notwendigkeit dieses Vorgangs für die Sicherstellung der mechanischen Belastbarkeit sehr gut. Von einer osteoinduktiven Wirkung spricht man, wenn das Material zusätzlich die Differenzierung von mesenchymalen Vorläuferzellen zur Osteoprogenitorzellen, welche sich später zu Osteoblasten weiterentwickeln, anregt und damit die Knochenneubildung ermöglicht. Eine osteostimulierende Wirkung, also eine Anregung des Knochenstoffwechsels, würde das Einwachsen des Knochengewebes und die Heilung des Knochendefekts beschleunigen.

- *Belastungsstabilität*

Um eine gute Remobilisierung des Patienten zu gewährleisten, sollte das Material sobald wie möglich nach der Implantation belastbar sein.

- *Verfügbarkeit*

Das Material sollte unabhängig vom Spenderangebot und kommerziell verfügbar sein. Zudem erfährt der Aspekt der Herstellungskosten in einer von Einsparungszwang getriebenen Gesundheitspolitik eine immer wichtigere Rolle.

Weitere wichtige Anforderungen sind Sterilisierbarkeit, Biodegradation und Bearbeitbarkeit des Implantats unter OP-Bedingungen für den Fall, dass das Material zu Beginn der Operation noch nicht an den Defekt angepasst werden konnte.

### 2.1.4 Implantat-Gewebe-Interaktion

Nach der National Institutes of Health Consensus Development Conference sind Biomaterialien „jedwede Substanz, außer Medikamenten, oder eine Kombination von Substanzen, synthetischer oder natürlicher Abstammung, die für eine bestimmte Zeit als ein Ganzes oder zum Teil, ein Gewebe, ein Organ oder eine Körperfunktion behandeln, vergrößern oder ersetzen“ [14].

Nach [15] ist ein Implantat folgendermaßen definiert: „Ein Implantat ist ein jenseits der Haut- oder Schleimhautbarriere des Körper eingebrachter Werkstoff, Bauteil, ein Werkstoff- oder Bauteilsystem. Dies schließt die Verankerung auf oder die Belegung von äußeren und inneren Oberflächen des Körpers mit ein. Unter Aspekten der Biokompatibilität, darunter der Struktur- und der Oberflächenkompatibilität werde damit auch Applikationen von Werkstoffen oder Bauteilen auf der Haut oder auf der Schleimhaut verstanden. Je nach Implantationsdauer unterscheidet man nach Ultrakurzzeit-, Kurzzeit- oder Langzeitimplantaten. Nach der European Society for Biomaterials ist ein Implantat „jedwede medizinische Anwendung, bestehend aus einem oder mehreren Materialien, die absichtlich, entweder komplett oder teilweise unter dem Epithel, in den Körper eingebracht wurden“ [13].

Im Körper beeinflussen sich Werkstoff und Gewebe gegenseitig. Es ist bekannt, dass Fremdkörper durch Entzündungen oder Allergien eine Reaktion im Körper hervorrufen. Allerdings sind auch gegenläufige Reaktionen, d.h. vom Gewebe auf das Implantat, möglich. Im Folgenden werden verschiedene Interaktionen erläutert [15]:

- *Toxisch*

Ein Material wird als inkompatibel angesehen, wenn es zur Freisetzung von toxischen Substanzen neigt, welche zu Allergien, Fremdkörperreaktionen, Entzündungsreaktionen oder zu Abstoßungsreaktionen führen können. Im schlimmsten Fall stirbt das umliegende Gewebe ab und führt zur Gewebenekrose. Beispiel: Nickel

- *Bioinert*

Das Material und das Gewebe korrespondieren nicht miteinander. Es bildet sich eine Bindegewebskapsel um das Implantat. Durch die fehlende Interaktion kann bei lasttragenden Implantaten zur Lockerung und evtl. zum Versagen des Implantats führen. Beispiel: Titan (glatt), Teflon, Gold, Aluminiumoxidkeramik

- *Biotolerant*

Das Implantat führt zu keinerlei Reaktionen im Körper, es verhält sich neutral gegenüber den örtlichen Begebenheiten. Beispiel: Titan (rau), Polyester, Calciumphosphate

- *Bioaktiv*

Das Implantat hat einen positiven Effekt auf das umliegende Gewebe und bildet eine chemische Bindung mit dem Gewebe. Diese Bindung ist eine Grenzfläche aus einer carbonathaltigen Apathitschicht (HCA), welche eine chemische Zusammensetzung und Struktur der mineralischen Phase von Knochen aufweist. Beispiel: Titan mit biologisch funktionalisierter Oberfläche.

- *Resorbierbar oder Degradierbar*

Das Implantat wird durch neues Gewebe ersetzt. Die Umwandlungsrate (Degradationsrate) des abzubauenen Materials muss daher mit der Geschwindigkeit der Gewebeneubildung abgestimmt werden um zu jedem Zeitpunkt die Stabilität der Verbindung zu gewährleisten. Beispiel: Beta-Tricalciumphosphat.

### **2.1.5 Knochenersatzmaterialien**

Das starke Interesse seitens der klinischen Medizin, verloren gegangenes Knochengewebe durch synthetische Materialien zu ersetzen, ergibt sich aus verschiedenen Gründen. Zum einen resultiert es aus den Nachteilen der aufgeführten Behandlungsstrategien mit biologischem Knochenersatz (s. Kapitel 2.1.2). Zum anderen ist der Gedanke eines potentiell in unbegrenzter Menge verfügbaren Werkstoffes sehr attraktiv. Desweiteren ist es der menschliche Knochen selbst, der aufgrund seines komplexen Aufbaus und seiner überragenden Eigenschaften als Benchmark für alle Knochenersatzmaterialien dient. Diese müs-

sen sich stets an der biologischen Wertigkeit von natürlichem Knochengewebe messen lassen.

Aus den genannten Gründen hat es nicht an Bemühungen gefehlt, künstliche, potentiell in unbegrenzter Menge verfügbare, Werkstoffe zu entwickeln. Unter dem Begriff der Knochenersatzmaterialien (engl.: bone substitute materials, bone replacement materials) werden allgemein Implantatmaterialien verstanden, welche das Einwachsen des Knochens begünstigen (Osteoinduktion). Dafür muss das poröse Material eine ausreichende Affinität zum Knochen aufweisen, da dieser sonst schlecht bis gar nicht einwächst. Idealerweise sollte der Knochenersatz den körpereigenen Knochen nur vorübergehend ersetzen und sich im Laufe der Knochenregeneration in körpereigene Bestandteile umwandeln, das heißt biodegradierbar sein. Dabei nimmt das Material bis zum Schluss die wirkenden Kräfte auf [16].

Die Auswahl an Implantatmaterialien ist zum einen von der Art als auch von der Funktion des zu ersetzenden Gewebes abhängig [15]. Je nach Implantationsort und Funktionalität können die Anforderungen an den Werkstoff dabei unterschiedlich sein. Die verwendeten Biomaterialien lassen sich in die drei folgenden Materialgruppen einteilen:

Anwendungen	Metalle	Polymere	Keramische Werkstoffe
<b>Osteosynthese Gelenkersatz</b>	Rostfreie Stähle Titan/Titanlegierungen Co-Cr-Legierungen	Polyethylen Polymethylmetacrylat	Aluminiumoxid Zirkonoxid Calciumphosphate Porzellan
<b>Gefäßchirurgie</b>	Co-Cr-Legierungen Ni-Ti-Legierungen	Polyester Polytetrafluorethylen Polysiloxane Polyurethan	
<b>Chirurgische Instrumente</b>	Rostfreie Stähle Titanlegierungen		
<b>Ophthalmologie</b>		Polymethylmetacrylat Polysiloxane Hydrogele	

Tabelle 2-1: Einteilung der Biomaterialien nach Wintermantel [15]

Keramiken können als anorganische, nichtmetallische Werkstoffe bezeichnet werden. Trotz der großen Vielfalt werden nur wenige Keramiken in der Medizin eingesetzt. Das sind unter anderem Calciumphosphate, Biogläser und Aluminium- und Zirkoniumoxidkeramiken. Eine Auswahl und deren Anwendungsgebiete sind in der folgenden Tabelle dargestellt:



<b>Biokeramische Werkstoffe</b>	<b>Medizinische Anwendungsgebiete</b>
<b>Aluminiumoxid</b>	Hüftgelenksgugeln Dentalimplantate Gesichtschirurgie Mittelohrimplantate
<b>Zirkonoxid</b>	Hüftgelenksgugel
<b>Hydroxylapatit</b>	Orthopädische Implantate Knochenersatz Dentalimplantate Ohrimplantate Wirbelersatz
<b>Bioaktive Gläser und Glaskeramiken</b>	Implantate für die Gesichtschirurgie Dentalimplantate Knochenersatz Wirbelersatz Orthopädische Implantate

Tabelle 2-2: Auswahl von klinisch eingesetzten keramischen Werkstoffen und ihr medizinischen Anwendungsgebiete [17]

Bei den bioinerten Hartkeramiken Aluminium- und Zirkoniumoxid stehen vor allem die guten mechanischen Eigenschaften im Vordergrund. Daher finden diese Materialien beispielsweise in der Hüftgelenks-Endoprothetik Anwendung. Nachteilig ist, dass diese Materialien aufgrund ihrer hohen Härte Partikelabrieb am umliegenden Knochen verursachen, was zu Lockerungen führen kann und eine Revision des Gelenks erforderlich macht.

Vorteilhaft wären daher Werkstoffe, welche eine engere Beziehung zum umliegenden Knochen eingehen. Zu dieser Gruppe der bioaktiven Materialien zählen die Calciumphosphatkeramiken. Calciumphosphate ähneln in ihrer chemischen Zusammensetzung der anorganischen Hauptkomponente des menschlichen Hartgewebes, daher ist der Einsatz dieses Materials aufgrund der umfassenden Präsenz im Körper eine logische Konsequenz [18]. Zur Gruppe der bioaktiven Materialien gehören Hydroxylapatit und Tricalciumphosphat.

### 2.1.6 Ausgangsmaterial Hydroxylapatit

Für die Heilung von Knochendefekten werden vorwiegend Hydroxylapatit (HA) und  $\beta$ -Tricalciumphosphat (TCP) eingesetzt [15]. Aufgrund der bislang nicht ausreichenden mechanischen Festigkeit wird HA nicht als lasttragendes Implantatmaterial, sondern vor allem als Füllmaterial für Knochendefekte und Beschichtungswerkstoff, welche die Bildung einer Verbindung von Implantat und Gewebe zum Ziel hat, eingesetzt.

Hydroxylapatit gehört zur Gruppe der Calciumphosphate und ist der mineralische Hauptbestandteil des Knochens (90 %) sowie des Zahnschmelzes (98 %) und weist daher eine sehr gute Biokompatibilität im Knochen auf [4]. HA kann synthetisch hergestellt werden und hat seine Eignung als Knochenersatzmaterial in zahlreichen experimentellen Studien und klinischen Anwendungen erfolgreich bestätigt [5]. Es gilt als nicht bis schwer resorbierbares Knochenersatzmaterial und kann im Körper, wenn es Kontakt zum Knochen besitzt, sehr langsam durch Osteoklasten abgebaut werden. Je nach Variation der Makro- und Mikroporosität kann ein langsamer Abbau durch Osteoklasten beobachtet werden bis hin zu einem praktisch inerten Verhalten über viele Jahre hinweg beim Einsatz von massiven Formkörpern aus Hydroxylapatit [19].

Je nach Anwendung kommen dichtgesinterte bis hochporöse Festkörper, Pulver, Pasten, Beschichtungen oder Kompositmaterialien als Knochenersatz zum Einsatz [20].

Stöchiometrisch reines Hydroxylapatit besitzt die Summenformel  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  bei einem Verhältnis von Calcium zu Phosphat von  $5:3 = 1,67$ . Hydroxylapatit, welches in biologischer Umgebung auftritt weist eine nicht stöchiometrische Charakteristik auf. Das Calcium/Phosphat-Verhältnis ist kleiner als 1,67 und enthält zusätzliche chemische Elemente wie Natrium-, Magnesium- oder Fluorid-Ionen. Hierdurch entsteht eine andere Gitterstruktur und es ergibt sich eine abweichende Löslichkeit [15].

Hydroxylapatitpulver wird überwiegend per Fällungsmethode aus einer wässrigen Lösung, z.B. durch Zugabe von Ammoniumphosphat  $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$  in eine Calciumnitratlösung  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , bei einem pH-Wert von 11-12 hergestellt. Eine weitere Methode ist die Herstellung von Hydroxylapatit aus natürlichen Materialien. So ist zum Beispiel ein Knochenersatz aus Hydroxylapatit auf dem Markt, der aus gezüchteten Korallen hergestellt wird [21].

### 2.1.7 Porosität und Festigkeit von Knochenersatzmaterialien

Porosität und Porengröße einer Struktur haben entscheidenden Einfluss auf das An- und Einwachsen von Gewebe [15]. Poren sind hohle Zwischenräume in einem Körper. Die Porosität  $\varepsilon_t$  wird aus dem Verhältnis von Porenvolumen zum Gesamtvolumen berechnet.

$$\varepsilon_t = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Gesamt}}} \quad 2-1$$

Während die geschlossene Porosität  $\varepsilon_g$  alle Poren beinhaltet, welche im Körper eingeschlossen sind (s. Abbildung 2-2, Ziffer 3), beschreibt die offene Porosität  $\varepsilon_o$  alle Poren, welche von außen zugänglich sind. Bei den offenen wird nochmals in durchströmbare (s. Abbildung 2-2, Ziffer 1) und undurchströmbare (s. Abbildung 2-2, Ziffer 2) Poren unterschieden.

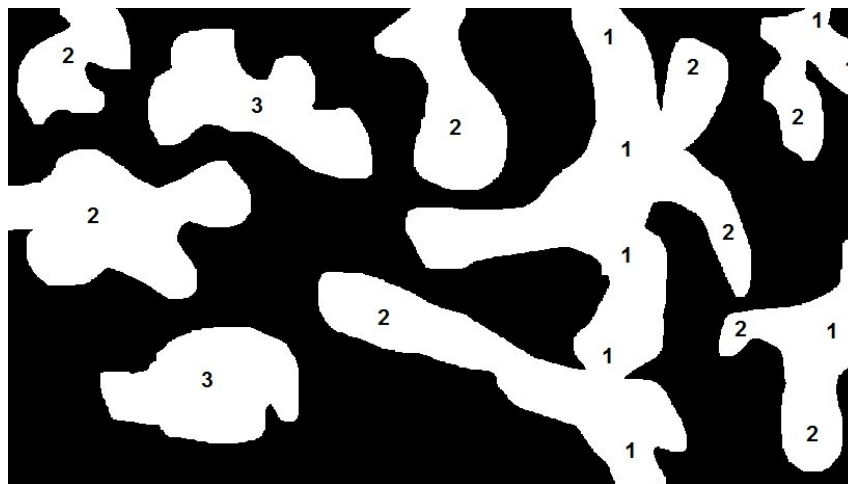


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung von Porentypen

Porenbezeichnungen werden typischerweise nach ihrer Größe unterschieden (mittlerer Durchmesser der Pore):

- Makropore  $>1000 \mu\text{m}$
- Mesopore  $10 \mu\text{m} - 1000 \mu\text{m}$
- Mikropore  $<10 \mu\text{m}$

(Kategorisierung nach Luxmoore [22])

Die Kategorisierung nach Luxmoore wird im Bereich der Knochenersatzmaterialien allerdings nicht verwendet. Die Einteilung der Porosität ist hier nicht einheitlich. In der Literatur werden Poren auch unter  $1000 \mu\text{m}$  als Makroporen bezeichnet [23, 24, 25].

Im Allgemeinen kann die Porosität in synthetischen Biomaterialien mittels Abformen oder Schäumen erzeugt werden. Allerdings liefern diese Techniken statistische Porengrößen und Porengrößenverteilungen in einem begrenzten Bereich. Dagegen kann man mit Verfahren wie 3D-Drucken oder Dispense-Plotting Formkörper mit definierten Strukturen und Makroporositäten herstellen. Im Kontext der hier beschriebenen Untersuchungen werden sämtliche Poren, welche direkt durch das 3D-Druckverfahren eingebracht werden, als Makroporen bezeichnet. Mit dem 3D-Drucker, welcher im Rahmen der wissenschaftlichen Tätigkeit aufgebaut wurde, lassen sich Proben mit Poren von 500 x 500 µm herstellen. Porosität, welche aufgrund des Granulats und der sphärischen Partikel entsteht, wird hier als Mikroporosität bezeichnet und liegt im Bereich von 5-50 µm.

Die Herstellung von Scaffolds mit definierten Makroporen und deren positiver Einfluss auf Zellwachstum, Proliferation und Befestigung sowie gute Durchblutung wurde in mehreren Studien untersucht und nachgewiesen, wobei Porengrößen im Bereich von 300-700 µm Durchmesser als ideal angesehen werden [26, 23, 27, 25].

Darüber hinaus resultiert durch die Kugelform und einer typischen Größe der sprühgetrockneten Granalien von 1-100 µm eine hohe Mikroporosität in den 3D-gedruckten Scaffolds. Diese Scaffoldeseigenschaft rückte erst kürzlich in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen. Allerdings können die Mechanismen und positiven Effekte der Mikroporosität auf die Knochenregeneration bisher nur unzureichend erklärt werden.

Mehrere Studien berichten, dass Mikroporosität positive Auswirkungen auf Zellanhaftung, -differenzierung, -proliferation und -ausbreitung hat [28, 29, 30]. Darüber hinaus wird die Fluidzirkulation angeregt [31]. Eine höhere Mikroporosität sorgt zudem für ein gesteigertes Knocheneinwachsen [32], mehr Knochenkontakt und Resorption des Implantats [33, 28].

Veränderungen der Mikro- und Makroporosität haben naturgemäß entscheidenden Einfluss auf die Festigkeit. Dabei variieren die Druckfestigkeitsangaben von Calciumphosphatkeramiken in der Literatur sehr stark. Allein die Druckfestigkeiten von dichtem Hydroxylapatit und Tricalciumphosphat reichen von 138-900 MPa bzw. 315-750 MPa [34]. Die Änderungen ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Ausgangsmaterialien, Probenvorbereitung, Sinterkurven und Analysetechniken [35].

Aufgrund des hier verwendeten Sprühgranulats als Ausgangsmaterial und der sphärischen Form der Granalien und der damit eingebrachten Mikroporosität sind sehr viel geringere Festigkeiten zu erwarten. So liegt beispielsweise die Druckfestigkeit von Hydroxylapatit mit 65% Porosität bei lediglich 3,5 MPa [36].

## **2.2 Generative Fertigungsverfahren**

### **2.2.1 Begriffsbestimmung**

Will man die Generativen Fertigungsverfahren (GFV) genauer betrachten, kommt man aufgrund der Entwicklungsgeschichte dieser noch relativ jungen Fertigungsverfahren an einer ausführlichen Begriffsbestimmung und -abgrenzung und nicht vorbei. Aus der anfänglich für den reinen Prototypenbau entwickelten Verfahrensgruppe wurde der Begriff des Rapid Prototyping zum Sammelbegriff für sämtliche generativen Prozesse. Im Laufe der Entwicklung, welche 1982 mit der Idee zur Stereolithographie von Charles W. Hull [37] begann, ergaben sich durch neue Prinzipien und Materialien vielfältige Einsatzgebiete für diese Verfahrensgruppe, wodurch eine Aufweichung des Begriffs Rapid Prototyping einsetzte. Im Zuge der Entwicklung neuer Verfahren und Materialien setzte sich der funktionsunabhängige Oberbegriff der Generativen Fertigungsverfahren für die Gesamtheit aller bis dahin unter dem Titel Rapid Prototyping bekannten Verfahren durch. Heutzutage werden die gängigen Verfahren je nach Anwendung in

- Rapid Tooling,
- Rapid Prototyping und
- Rapid Manufacturing

unterschieden. In der Norm DIN 8580 sind die Fertigungsverfahren in sechs Hauptgruppen mit zahlreichen Untergruppen eingeteilt. Zur optimaleren Veranschaulichung der Begriffsbestimmung eignet sich jedoch die angelsächsische Einteilung, welche sich ausschließlich an der Geometrie orientiert und lediglich in additive, subtraktive und formative Fertigungsverfahren unterscheidet [38]. Nach dieser Systematik sind die Generativen Fertigungsverfahren in die Gruppe der additiven Fertigungsverfahren einzuordnen. Die additiven Fertigungsverfahren erzeugen physikalische Modelle durch das Aneinanderfügen von Volumenelementen. Das hier thematisierte 3D-Drucken aus der Gruppe der Generativen Verfahren erzeugt physikalische Strukturen durch das Verkleben bzw. Anlösen von losem Pulver und wurde am MIT (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA) entwickelt und patentiert [39]. Die konventionellen Fertigungsverfahren wie z.B. Bohren, Drehen oder Fräsen, bei denen durch Abtragen definierter Bereiche die gewünschte Form erzeugt wird, werden nach dieser Systematik der Gruppe der subtraktiven Verfahren zuge-

ordnet. Im Gegensatz dazu wird bei den formativen Verfahren ein konstantes Volumen umgeformt, wie es z.B. beim Tiefziehen oder Schmieden erfolgt.

### 2.2.2 Systematik der generativen Fertigungsverfahren

Die generativen Fertigungsverfahren wurden zu Beginn ihrer Entwicklung ausschließlich für den Prototypenbau genutzt, was sich auch in der Namensgebung dieser neuen Technologie als **Rapid Prototyping** widerspiegelte. Durch immer kürzer werdende Produktentwicklungszyklen war es notwendig, bereits frühzeitig im Entwicklungsprozess ein verifizierbares Modell zu erhalten. Die Bereitstellung realer Modelle einzelner Bauteile, Baugruppen oder vollständiger Modelle beispielsweise zur Validierung von Konzepten diente also dem praktischen Überprüfen eines Bauteils im Realen. Der schnell und kostengünstig produzierte Prototyp erfüllt zwar in den meisten Fällen nicht die Funktion des fertigen Produktes, da dieser beispielsweise aus einem anderen Material entstehen soll oder bewegliche Teile enthält. Jedoch ist ein Einbau in eine komplexere Baugruppe zur Überprüfung von Maßen und möglichen Kollisionen praktisch möglich. Durch die bereits in der Konzept- bzw. Entwicklungsphase möglich gewordene Überprüfung von Funktionsmerkmalen des neuen Produkts war eine schnelle und fehlerfreie Produktentwicklung realisierbar. Der Grundgedanke bei der Entwicklung dieser Fertigungsverfahren war, dass ein früheres Erkennen von Fehlern an einem Modell geringere Änderungskosten zur Folge hat. Durch Findung und Realisierung neuer Technologieansätze konnten die Anwendungsfelder erweitert werden und somit entwickelten sich diese neuartigen Herstellungsprozesse zu einer ernst zu nehmenden Alternative für konventionelle Fertigungsverfahren [40].

Als weitere Anwendung entwickelte sich das **Rapid Tooling**, welches eine schnelle Herstellung von Werkzeugen, Werkzeugbestandteilen und Formen mittels Generativer Fertigungsverfahren erlaubt. Diese werden für später folgende urformende und umformende Fertigungsverfahren bzw. in Nischenanwendungen auch als fertiges Werkstück eingesetzt. Prinzip bedingt waren völlig neue Werkzeugkonstruktionen möglich.

Traditionell war der Einsatz der Generativen Fertigungsverfahren auf den Einsatz in der schnellen Einzelstückanfertigung ausgelegt. Vorteilhaft war der hohe Individualisierungsgrad der Prototypen. Im Laufe der Zeit erkannte man das Potential auch für den Einsatz in

der Serienfertigung zur direkten Herstellung von Endprodukten und Werkzeugen mit Seriencharakter. Beim **Rapid Manufacturing** werden mittlerweile verschiedene generative Fertigungsverfahren zur Serienproduktion eingesetzt. Hauptmotivation ist einerseits ein verstärkter Trend zu individualisierten Produkten, was einen zunehmenden Bedarf kleinerer Stückzahlen zur Folge hat. Der Kunde verlangt heutzutage keine Massenware, sondern individuelle Produkte, welche speziell auf seine Bedürfnisse und Wünsche abgestimmt sind. Zudem besitzen GFV technologische Vorteile bei der Herstellung von geometrisch komplexen Strukturen, welche durch konventionelle Fertigungsverfahren nicht realisierbar wären. Die Einteilung der generativen Fertigungsverfahren nach Anwendungsfall ist nur eine Möglichkeit der Unterscheidung. Eine Kategorisierung der Prozesse kann nach

- Art der eingesetzten Materialien (Metalle, Keramik, Kunststoff)
- Verfestigungsmechanismus (Verkleben, Polymerisation, Versintern)
- generierendem Elements (Druckkopf, Laser, Extruder)
- Aggregatzustand des Ausgangsmaterials

erfolgen.

Abbildung 2-3 zeigt die mittlerweile große Vielfalt der generativen Fertigungsverfahren.

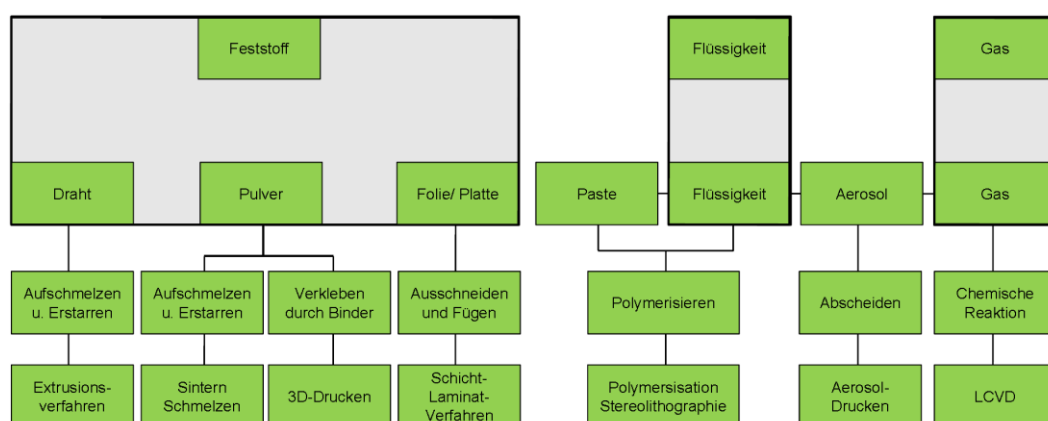


Abbildung 2-3: Überblick der generativen Fertigungsverfahren mit Unterscheidung nach Aggregatzustand des Ausgangsmaterials [41]

### 2.2.3 Verfahrensgrundlagen der generativen Fertigungsverfahren

Die grundlegende Arbeitsweise des schichtweisen Aufbaus eines 3D-Modells ist allen Prozessen der Generativen Fertigungsverfahren gemein. Je nach Prozess unterscheidet sich



allerdings das aufzutragende Material oder die Art der Formgebung. Generative Fertigungsverfahren produzieren computergesteuert aus einem digitalen Modell ein reales Bauteil. Das digitale Modell kann dabei aus einer CAD-Konstruktion, einem 3D-Scanning oder einer Computertomographie–Aufnahme stammen. Dieser Datensatz muss in einen für die jeweilige Maschine tauglichen Datensatz umgewandelt werden. Die grundsätzlichen Schritte dieser Umwandlung unterscheiden sich für viele Prozess der GFV nicht. Vorhandene CAD-Daten werden im Allgemeinen zuerst trianguliert, das heißt die gesamte Oberfläche des vorhandenen Volumenmodells wird durch dreieckige Polygone beschrieben. Jedem dieser Polygone wird außerdem ein Normalenvektor zugeordnet. Das Standard-Dateiformat, in welchem diese Informationen des realen Bauteils abgelegt werden, ist das STL-Format. In einem zweiten Schritt wird das nun aus Polygonen bestehende Modell in horizontale dünne Scheiben geschnitten. Dieser Vorgang wird als „Slicen“ bezeichnet. In jeder Schicht entstehen dadurch eine oder mehrere geschlossene Konturen. Die Konturen beschreiben zweidimensional, welche Bereiche einer Schicht beim Bau des Modells Material enthalten sollen. Der Normalenvektor der Polygone dient dabei der eindeutigen Bestimmung, welche Seite der Begrenzung eines Körpers die innere beziehungsweise äußere darstellt. Diese Schichtinformationen werden anschließend der steuernden Einheit der generativen Fertigungsanlage zugeführt und schichtweise abgearbeitet.

### **2.2.4 Ausgewählte Fertigungsverfahren**

#### **2.2.4.1 Fused Deposition Modelling**

Der Materialauftrag erfolgt beim Fused Deposition Modelling (FDM) durch Extrusion und Ablegen eines dünnen Drahtes, welcher aus einem thermoplastischen Kunststoff besteht und vor dem Auftrag aufgeschmolzen wird (s. Abbildung 2-4). Dabei kommen aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur in der Regel Polycaprolacton (PCL) oder Acrylnitril-Butadin-Styrol (ABS) zum Einsatz. Als bewegendes Element führt ein x-y-Plotter die Austrittsdüse in der Bauebene [38]. Gemäß einem per Software aus dem 3D-Modell erstellten Lageplan, wird der Kunststoffdraht aufgetragen und schichtweise auf der Unterlage abgelegt. Das gerade aufgetragene zähflüssige Material trifft auf bereits abgelegte Schichten und schmilzt diese lokal für kurze Zeit wieder auf, wodurch eine Verbindung der Schichten untereinander realisiert wird. Das Verfahren läuft derzeit auf weit entwickelten Maschinen

mit hohen Baugeschwindigkeiten und Bauraumgrößen unter Verwendung von seriennahen Materialien, wodurch das Verfahren sich hervorragend zum Bau von großen Funktionsprototypen eignet. Als Nachteil ist die schwierige Herstellung filigraner Strukturen zu sehen. Zudem sind an Überhängen oftmals Stützstrukturen notwendig, welche aus einem zweiten spröden oder ablösbaren Material zu fertigen sind. Ein supportfrei hergestelltes Bauteil ist in Abbildung 2-4 zu sehen.

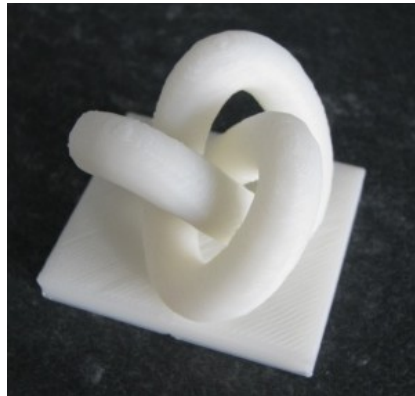


Abbildung 2-4: Supportfrei hergestelltes Bauteil aus ABS, FDM-Prozess am Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik (LFM), Universität Rostock

### 2.2.4.2 Stereolithographie

Die Stereolithographie (SL) gilt als das erste generative Fertigungsverfahren und wurde von Charles W. Hull entwickelt und 1986 zum Patent angemeldet [37]. Es nutzt einen Laser mit ultravioletter Wellenlänge um Harze, meist auf Epoxidbasis, aber auch Acrylat- und Vinyletherharze, schichtweise auszuhärten [42]. Diesen Harzen sind Beschleuniger zur schnellen Aushärtung und Photoinitiatoren zur Energieabsorption beigemischt. Dadurch startet bei Auftreffen des Lasers auf das flüssige Harz eine Polymerisation, wodurch dieser zu einem festen Kunststoff aushärtet [43]. Die Aushärtung der ersten Schicht des flüssigen Harzes erfolgt direkt auf der Plattform, welche anschließend um einen bestimmten Weg in das Bad abgesenkt wird. Dadurch entsteht über der ausgehärteten Schicht ein dünner flüssiger Film. Dieser wird zusätzlich mit einem Abstreifer (Recoater) geglättet. Anschließend kann der Belichtungsvorgang erneut starten. Dieser Ablauf wiederholt sich bis zu Fertigstellung des Modells. Als Post-Processing wird das Modell in einem Nachvernetzungs-schrank vollständig ausgehärtet. Der Aufbau und das Funktionsprinzip einer herkömmlichen SL-Anlage werden in der Abbildung 2-5 veranschaulicht [44].

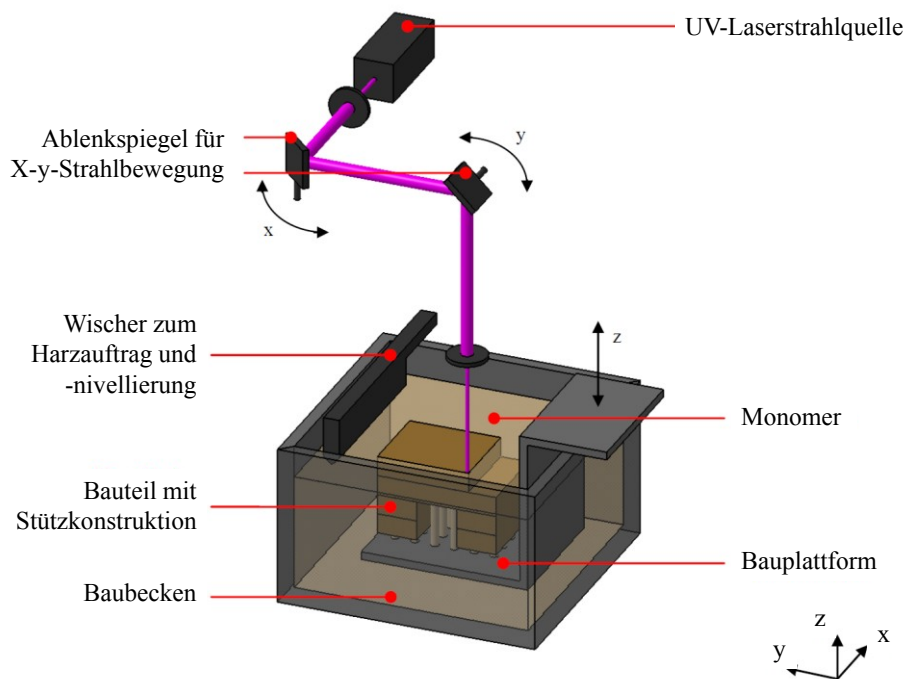


Abbildung 2-5: Aufbau und Funktionsprinzip der Stereolithographie [44]

Die Stereolithographie gilt als das genaueste aller generativen Fertigungsverfahren und lässt einen hohen Detaillierungsgrad zu. Die sehr guten Oberflächen lassen einen Einsatz der Modelle auch im weit fortgeschrittenen Stadium des Produktentwicklungszyklus zu. Neben dem Einsatz im Rapid Prototyping wird die Stereolithographie auch zunehmend im Bereich des Rapid Manufacturing z.B. in der Schmuckindustrie oder Medizintechnik (als Form) genutzt [38].

Stereolithographie-Bauteile für die Medizintechnik sind jedoch immer noch als kritisch anzusehen. Die verwendeten UV-Initiatoren lassen einen unmittelbaren Einsatz der SL-Modelle als Implantate derzeit nicht zu. Jedoch werden aufgrund des hohen Detaillierungsgrades Modelle zur präoperativen Planung vorzugsweise mit der Stereolithographie hergestellt (s. Abbildung 2-6 links).

Derzeitige Entwicklungen in der Stereolithographie bzw. Mikrostereolithographie und 2-Photonen-Stereolithographie beschäftigen sich unter anderem mit der Miniaturisierung von Bauteilen bzw. der gezielten Einstellung von Bauteiloberflächen (s. Abbildung 2-6 rechts) [45].

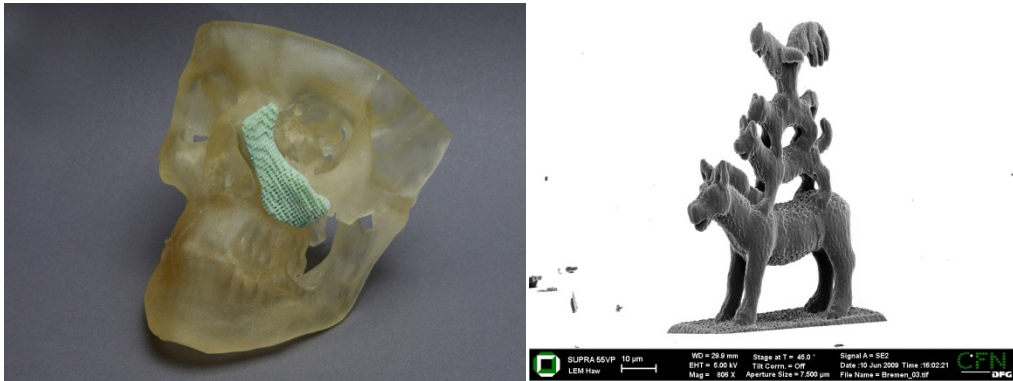


Abbildung 2-6: Links: SL-Schädel und Implantat (Hydroxylapatit) zur Rekonstruktion eines Jochbeindefekts, Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik (LFM), Universität Rostock, rechts: Mikro-SL-Modell der Bremer Stadtmusikanten (Nanoscribe GmbH, Eggenstein-Leopoldshafen)

### 2.2.4.3 Selektives Lasersintern

Das selektive Lasersintern (SLS) arbeitet ebenfalls schichtweise, jedoch kommen pulverförmige Ausgangsmaterialien zum Einsatz. Dabei sind eine Reihe von Kunststoff- und Metallpulver sowie kombinierte Pulver verfügbar [46]. Das Pulvermaterial wird von einem CO<sub>2</sub>-Laser, Nd:YAG-Laser oder einem Faserlaser kurzzeitig stark erhitzt, sodass durch das Erreichen der Glasübergangstemperatur eine Verbindung der einzelnen Partikel erfolgt. Nach Fertigstellung einer Schicht wird die Plattform um den Betrag einer Schichtdicke abgesenkt und eine neue Pulverschicht aufgetragen. Beim anschließenden Erhitzen und Verfestigen dieser Schicht werden neben den Partikel der aktuellen Schicht auch die der unteren Schichten verbunden.

Eine Sonderform dieses Prozesses ist das indirekte selektive Lasersintern von Metallen. Dabei werden die metallischen Pulverkörner mit einem Polymer ummantelt. Während des Bauprozesses erfolgt die Verfestigung der Pulverkörner lediglich durch das Aufschmelzen des Polymers, wodurch eine geringere Laserleistung notwendig ist. Die hergestellten Grünlinge, deren strukturelle Stabilität zu diesem Zeitpunkt nur aus der Polymerbindung resultiert, werden in einem Post-Processing-Verfahren nachversintert und das Polymer damit aus dem Material getrieben. Anschließend wird die verbliebene Struktur mit einem dünnflüssigen Metall infiltriert [46]. Dadurch kommt es bei der Abkühlung zur Entstehung eines soliden Metallteils. Limitiert ist der Prozess hinsichtlich Auflösung und Oberflächen-güte durch die Korngröße des pulverförmigen Ausgangsmaterials und der Schichtdicke. Zudem ist der Energiebedarf ungefähr 300-500 höher als bei anderen laserbasierten Verfah-

ren wie z.B. der Photopolymerisation [47]. Vorteilhaft ist die Möglichkeit, Strukturen aus verschiedenen metallischen Materialien herzustellen [48].

Aufgrund des pulverförmigen Ausgangsmaterials sind Auflösung und Genauigkeit schlechter als bei der Stereolithographie. Auch die Oberflächengüte von SLS-Bauteilen kann mit dem SL-Verfahren nicht mithalten. Typische Anwendungen des SLS sind der Prototypenbau oder die Herstellung von Sandformen für den Metallguss.

#### 2.2.4.4 3D-Druck-Verfahren

Das 3D-Drucken (3DP) ist ein pulverbasierter Prozess, der 1993 am MIT (Massachusetts Institute of Technology) entwickelt und zum Patent angemeldet wurde. Dabei wird durch das sequentielle Auftragen (1) und selektive Verfestigen (2+3+4) von Pulverschichten mittels Binderflüssigkeit eine solide Struktur gefertigt (s. Abbildung 2-7). Nicht benetztes Pulver fungiert im Bauraum als Stützmaterial. Nach Beendigung des Bauvorgangs kann das überschüssige, nicht verfestigte Pulver abgesaugt und wiederverwendet werden (5).

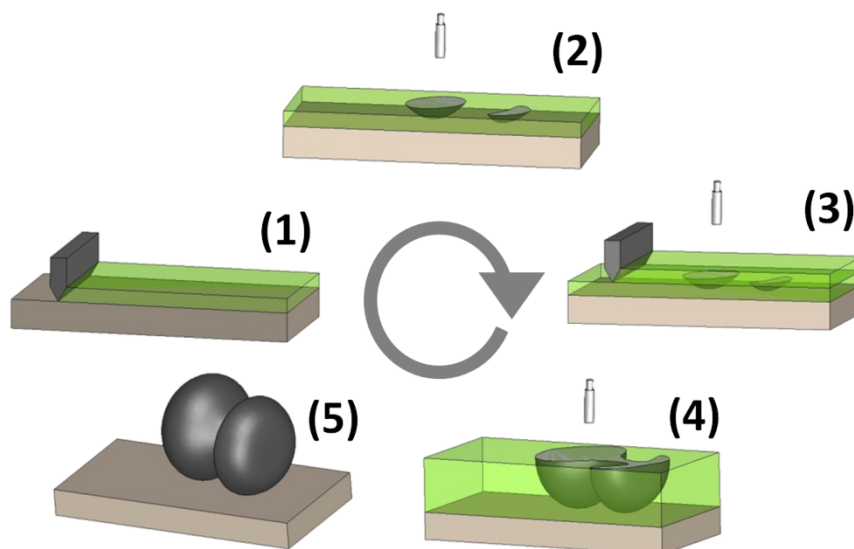


Abbildung 2-7: Prinzip des 3D-Drucks

Als Materialien finden sehr feinkörnige Granulate mit guten Fließeigenschaften Verwendung, da diese für einen glatten Schichtauftrag vonnöten sind. Gebräuchlich sind z.B. Stärke, Thermoplaste, Keramik, Gips und Metall. Das 3D-Drucken ist aufgrund des einfachen Aufbaus eines der preiswertesten generativen Prozesse. Zudem ist eine große Auswahl an Pulver-Binder-Kombination verfügbar. Da es sich um einen „kalten“ Prozess handelt, ist

mit weniger Verzug als bei beim Lasersintern zu rechnen. Jedoch ist aufgrund des Einsatzes eines pulverförmigen Ausgangsmaterials und eines Druckkopfes der Detaillierungsgrad limitiert. Sowohl Pulverfeinheit als auch Tropfengröße sind für die eingesetzten Materialien nicht beliebig verkleinerbar.

3D-Druckverfahren findet man heute in verschiedenen industriellen Bereichen. Aufgrund einer vergleichsweise geringen Genauigkeit und einer schlechten Oberflächengüte werden 3D-gedruckte Modelle für das Rapid Prototyping vor allem als Konzeptmodelle in der frühen Phase des Produktentwicklungszyklusses mit einbezogen. Eine weitere Anwendung ist die Herstellung von Sandformen auf Furanharzbasis für den Metallguss. Beispiele für 3D-gedruckte Bauteile sind in Abbildung 2-8 zu sehen.

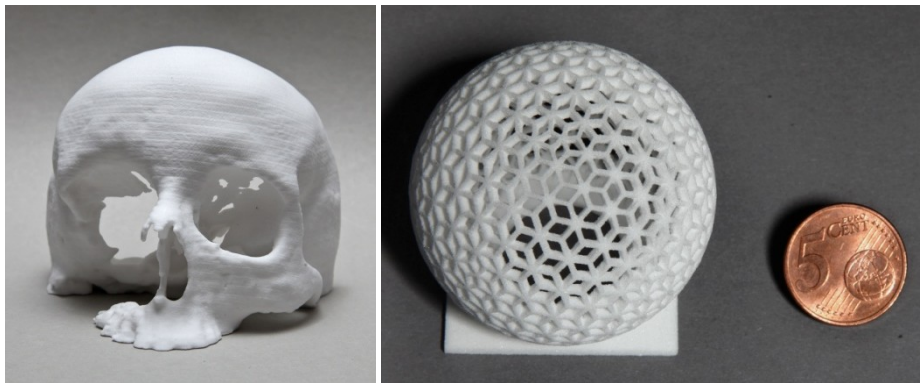


Abbildung 2-8: 3D-gedruckte Bauteile aus PMMA, links: Medizinisches Anschauungsmodell, rechts: Demo-bauteil (LFM Rostock)

### 2.2.4.5 Sintern

In dieser Arbeit wird ein keramisches Materialsystem untersucht. Dies bedeutet, dass das im 3D-Druckprozess hergestellte Bauteil, welches aus einem gebundenen Pulverhaufwerk (Grünling) besteht, in einem Sintervorgang seine endgültige Form und Festigkeit erreicht. Charakteristisch für diesen Post-Processing-Vorgang ist, dass das Material nicht vollständig aufgeschmolzen wird, sondern dass durch das Erhitzen auf einen Arbeitspunkt unterhalb der Schmelztemperatur die Komponenten lediglich partiell miteinander verschmelzen und somit die äußere Form erhalten bleibt [49].

Ein wichtiger Parameter des Sinterprozesses ist der Ausgangszustand. Dabei spielen Partikelgröße, -größenverteilung, und -form eine wichtige Rolle. Auf die Beschaffenheit des

Bauteils haben weiterhin Sinterbedingungen wie Temperatur, Haltezeit, Druck, Atmosphäre, Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit entscheidenden Einfluss. Die treibende Kraft des Sintervorgangs ist Differenz der freien Enthalpie von Ausgangszustand zu Endzustand, welche aus Reduzierung von Ober- und Grenzflächenenergie infolge Kornwachstum, Porenschrumpfung und Abbau von Strukturdefekten entsteht [50].

Porosität und Schwund sind direkt von fortlaufender Zeit und steigender Temperatur abhängig. Das beschriebene Festphasensintern lässt sich dabei in verschiedene Stadien einteilen:

### 1. Anfangsstadium (5% Schwundung bez. Gründichte)

In diesem Stadium findet eine Partikelumordnung aufgrund von Diffusionsprozessen statt. An den Kontaktpunkten bilden sich Materialbrücken aus, was eine Abrundung der Poren zur Folge hat. Die Transportwege der Materie sind im folgenden Schema dargestellt [49].

Ohne Schwundung:

- 1 Verdampfung/Kondensation
- 2 Oberflächendiffusion
- 3 Volumendiffusion von der Oberfläche

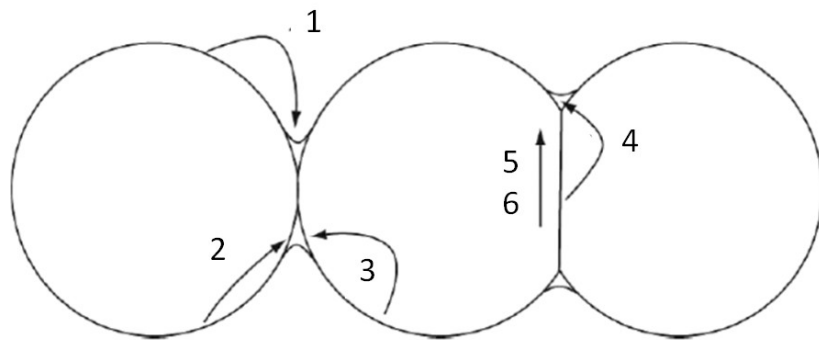


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Transportwege von Materie zum Sinterhals [49]

Mit Schwundung:

- 4 Volumendiffusion von den Korngrenzen
- 5 Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenzen
- 6 Kristallplastisches Fließen

### 2. Hauptstadium (bis 95% theoretische Dichte)

Die Materialbrücken entwickeln sich mit fortschreitender Zeit aufgrund der Annäherung der Kristalle zu Sinterhälsen. In dieser Phase erfährt das Bauteil den größten Schrumpf bei abnehmender Porosität und Porenanzahl. Ein abgebrochener Sinterhals ist in der folgenden Abbildung zu sehen.



Abbildung 2-10: Abgebrochener Sinterhals (Material: Wolfram) [49]

### 3. Endstadium (95-100 % theoretische Dichte)

Liegt die Porosität im Bauteil bei unter 5 % befindet sich der Sintervorgang im Endstadium. In diesem sinkt die Schwindung bei gleichzeitiger Zunahme von Korn- und Porenwachstum sowie Porenschwund.

#### 2.2.5 Anwendungen der GFV in der Medizintechnik

Generative Fertigungsverfahren können neben den konventionellen (KfV) und industriell etablierten Verfahren nur bestehen, wenn eine oder mehrere der nachfolgenden Anforderungen erfüllt werden müssen:

- kleine Stückzahlen
- konventionell schwer zu fertigende Geometrie
- schnelle und unkomplizierte Individualisierbarkeit

Im biomedizinischen Bereich geht der Trend eindeutig zur individualisierten Behandlung. Daher wird den GFV besonders in diesem Bereich großes Wachstumspotential eingeräumt [51].



Am Markt haben sich bereits mehrere Firmen mit individualisierten Medizinprodukten durchgesetzt. Besonders erfolgsversprechend ist dabei der Einsatz der GFV bei individualisierter Massenproduktion (engl.: *mass customisation*).

So fertigt beispielsweise die Firma Sirona Dental GmbH Keramikverblendungen auf Basis von Patientendaten und generativ gefertigten Metallrohlingen [52]. Die Firma Align Technology BV stellt Schienen zur Korrektur und Beseitigung von Zahnfehlstellungen her [53]. Dafür wird ein generativ gefertigter Rohling aus einem Zahnabdruckscan mit anschließender Modellierung am Rechner hergestellt.

Ein weiteres hochinteressantes Anwendungsfeld ist die Herstellung von Modellen zur präoperativen Planung. Dabei wird der Ablauf der Operation an einem 1:1 Modell bereits im Vorfeld direkt überprüft. Mögliche Probleme sollen durch eine individuelle Anpassung der Implantate umgangen werden. Modelle, welche mit unterschiedlichen Verfahren hergestellt wurden, sind in der folgenden Abbildung zu sehen (s. Abbildung 2-11). Dabei bietet jedes Verfahren individuelle Vorteile. Während das 3D-gedruckte Modell die preisgünstigste Variante darstellt, können SL- und SLS-Modelle aufgrund der hohen Auflösung und Detailgenauigkeit zur Planung komplexer Operationen, wie z.B. im Bereich der Nasennebenhöhlen, herangezogen werden [54, 48].



Abbildung 2-11: Modelle zur präoperativen Planung (Herstellungsverfahren v.l.n.r.: SL, 3D-Druck, SLS) [54]

Aktuelle wissenschaftliche Entwicklungen konzentrieren sich auf die Ausweitung der Anwendungsbereiche der GFV. Dafür ist ein Vergleich der GFV untereinander als auch mit den KfV notwendig. Dafür wurden die Grenzen des 3D-Herstellungsprozesses und die erreichbare mechanische Festigkeit und Oberflächengüte 3D-gedruckter Bauteile begutachtet [55]. Weiterhin wurde die Möglichkeit der Herstellung 3D-gedruckter individuali-

sierter Medizinprodukte aus Kunststoff (PMMA) erprobt und anhand von Modellen für Beißschienen, Bohrschablonen und In-Ear-Hörgeräten erfolgreich nachgewiesen. Diese Bauteile durchliefen Biokompatibilität- sowie Toxizitätstests mit positivem Ergebnis [56]. Auch das Gebiet der Knochenersatzimplantate ist derzeit ein Feld von besonderem Interesse für die GFV [57]. Die Herstellung von individualisierten Implantaten aus Metallen wurde an Titanlegierungen, welche generativ mittels SLM verarbeitet werden, untersucht [58]. Die generative Herstellung von individuellen Implantaten auf Basis von Calciumphosphaten geht noch einen Schritt weiter und sieht nicht nur die rein geometrische Auffüllung des Patientendefekts als Ziel [59]. Vielmehr soll mit Hilfe eines körperverschmelzbaren Materials auch der Resorptionsprozess angeregt werden, wobei die verschiedenen Calciumphosphate dafür unterschiedliches Potential bieten. Auf diese Weise können biomedizinische Implantate, auch mit komplizierter Innenstruktur, passgenau für einen Patientendefekt aus körperverschmelzbarem Material hergestellt werden [60]. Dabei ergänzen sich Herstellungsverfahren und Material in idealer Weise. Calciumphosphate mit multimodaler Korngrößenverteilung bewirken eine hohe Porosität (Mikroporosität) und damit kleinen Poren, welche für die Zellbesiedlung ideal sind. Größere Kanäle und Kanalnetzwerke ( $> 100\mu\text{m}$ , Makroporosität) sind für das Einwachsen von Blutgefäßen erforderlich und können im Datensatz und damit bei der Herstellung berücksichtigt werden [61].

### 2.3 Granulate

Pulver sind disperse Systeme (fest in gasförmig) ungleichmäßig geformter Partikel, wobei die disperse Phase eine dermaßen hohe Konzentration besitzt, dass es zum Kontakt der einzelnen Partikel kommt [62].

Hydroxylapatit wird kommerziell im großen Maßstab in pulverförmigen Zustand hergestellt. Diesem pulverförmigen Ausgangsmaterial wird während eines Sprühgranulationsprozesses eine hohe Fließ- und Fluidisierungsfähigkeit verliehen, welche für den 3D-Druckprozess sehr vorteilhaft ist. Die dabei erzeugte Änderung von **Form und Größe** der einzelnen Partikel hat entscheidenden Einfluss auf die Verarbeitbarkeit des Gemenges [63].

Um aus den Feinstpartikeln des HA rundliche Zusammenballungen zu formen, wird in einem Sprühturm ein Schlicker in feine kugelförmige Tropfen versprüht und anschließend im Heißgasstrom getrocknet. Bei dieser thermischen Granulierung werden im Wesentlichen Zentrifugal- und Düsenzerstäubung unterschieden (s. Abbildung 2-12) [49].

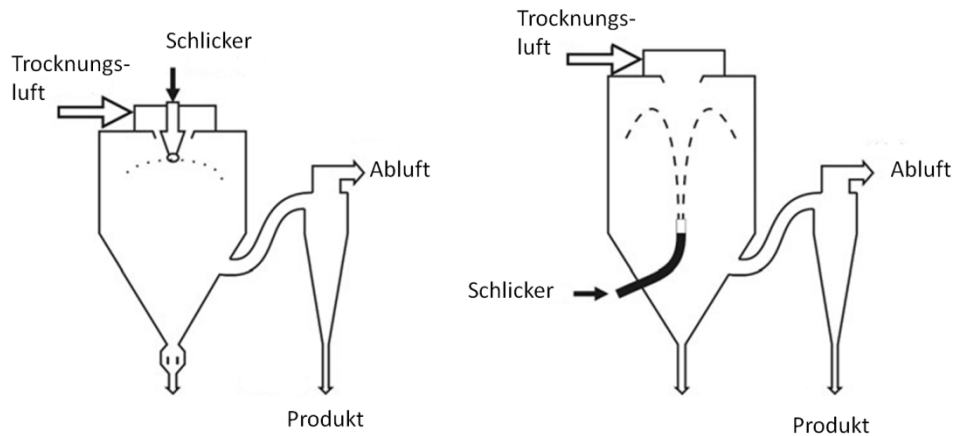


Abbildung 2-12: Sprühtrockner mit unterschiedlicher Zerstäubungsarten: Zentrifugalzerstäubung (links), Düsenzerstäubung (rechts) [49]

Der Schlicker besteht aus einer wässrigen Lösung des Feinmaterials und Additiven. Dies sind zum einen Dispergatoren auf Polymerbasis, welche für eine Viskositätserniedrigung sorgen und organischer Binder. Dieser sorgt für das Erreichen einer Mindestgrünteilfestigkeit. Während des Trocknungsvorgangs reichert sich der Binder aufgrund der höheren Verdampfungstemperatur an der Granulatoberfläche an und vermeidet damit einen Weiter-

transport von Wasserdampf. Wenn Sprühparameter wie Temperatur und Schlickerzusammensetzung nicht optimal sind, kann ein Aufplatzen der dünnen Granulatwand und damit eine Kragenbildung die Folge sein (s. Abbildung 2-13).

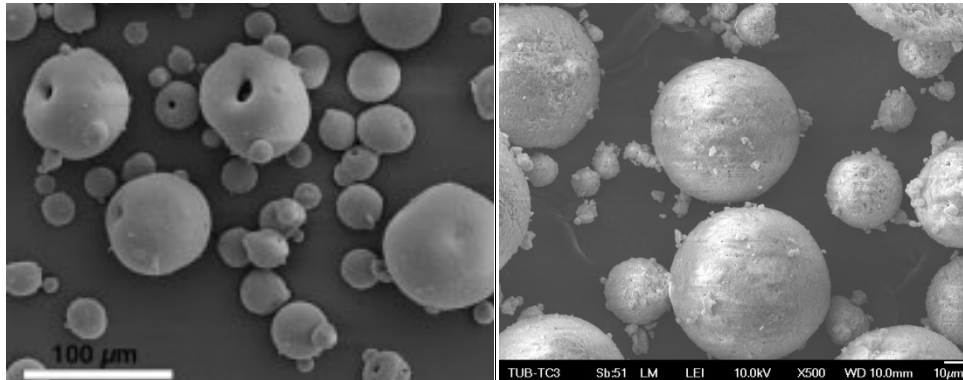


Abbildung 2-13: Aufgeplatzte Sprühgranalien [64] (links), sprühgranuliertes HA, Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik, Universität Rostock (rechts)

Die Herstellung des für diese Arbeit verwendeten Sprühgranulats wird in Kapitel 3.1 näher betrachtet.

### 2.3.1 Granulateigenschaften

Um den Einfluss der Korngröße auf den 3D-Druckprozess und die hergestellten Bauteile zu bewerten, sind zunächst Eigenschaften des Granulats zu definieren. Anschließend lassen sich für diese Eigenschaften passende Prüfverfahren festlegen. Die Charakterisierung von Granulaten kann auf zwei verschiedenen Weisen erfolgen [62]. Zum einen existieren die **Eigenschaften der Einzelpartikel**, wie z.B. die geometrischen Merkmale Form und Größe:

Besteht ein monodisperses Schüttgut aus kugelförmigen Partikeln, ist die Größe der Partikel durch den Kugeldurchmesser eindeutig definiert. Standardmäßige Schüttgüter sind jedoch weder monodispers noch kugelförmig, wodurch Analyse und Validierung von Partikelform und -größe erschwert werden. Um eine Angabe zur Partikelgröße zu machen, können verschiedene Merkmale wie z.B. Sehnenlänge, Oberfläche, Masse, Volumen, Projektionsfläche und Sinkgeschwindigkeit gemessen werden. Aus diesen Messwerten können Äquivalentdurchmesser für Partikel abgeleitet werden, welche dieselben physikalischen Eigenschaften wie das gemessene, unregelmäßig geformte Partikel besitzt.

Das in dieser Arbeit untersuchte Hydroxylapatitgranulat wurde mittels Laserbeugung untersucht. Dabei wird der Effekt ausgenutzt, dass unterschiedlich große Partikel monochromatisches Licht unterschiedlich stark beugen [65]. Aus dem Gesamtspektrum, welches eine Mischung von Partikeln verschiedener Durchmesser erzeugt, kann dann mit Hilfe der Kenntnis theoretischer Beugungsmuster und Detektorcharakteristik die Partikelgrößenverteilung (PGV) bestimmt werden.

Die Darstellung der Verteilung erfolgt in folgender Manier (s. Abbildung 2-15, s. Abbildung 2-15):

$$Q_r = \frac{\text{Menge aller Partikel } x_i \leq x}{\text{Menge aller Partikel}} \quad 2-2$$

Dabei unterscheidet man verschiedene Mengenarten:

- Anzahl  $r = 0$
- Länge  $r = 1$
- Fläche  $r = 2$
- Volumen  $r = 3$  (häufigste Variante).

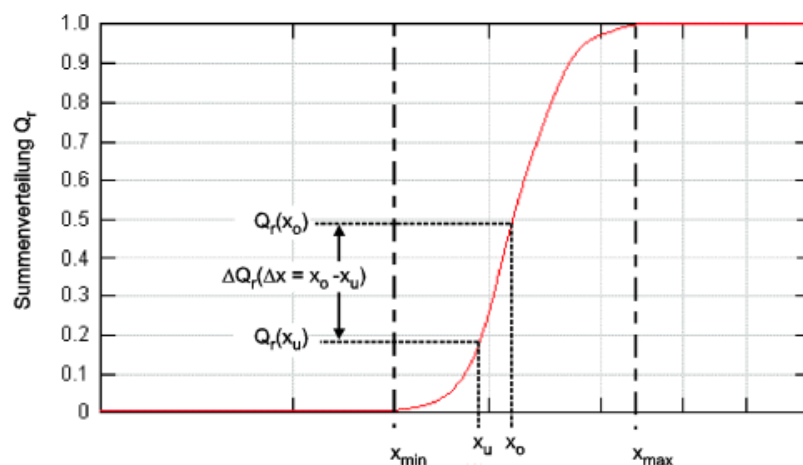


Abbildung 2-14: Summenverteilung

Die Spannweite  $S$ , berechnet aus der folgenden Gleichung, gibt Auskunft über die Breite einer Partikelgrößenverteilung.  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  und  $D_{90}$  sind dabei diejenigen Durchmesser bei denen 10 %, 50 % (Median) bzw. 90 % des Granulats einen kleineren Durchmesser haben.

$$S = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} * 100\%$$

2-3

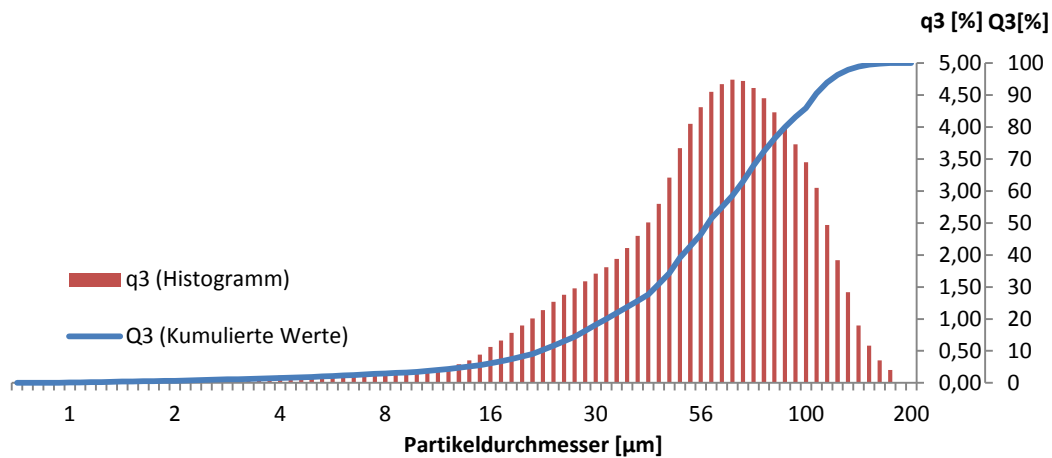


Abbildung 2-15: Partikelgrößenverteilung eines sprühgetrockneten Hydroxylapatitgranulats

Desweiteren können Aussagen über die **Gesamtheit aller Partikel** getroffen werden, wie

- Partikelgrößenverteilung (PGV),
- Schütt- und Rütteldichte (Stampfdichte),
- Packungsdichte,
- Fließfähigkeit,
- Benetzungseigenschaften,
- Spezifische Oberfläche,
- Koordinationszahl.

Die Menge an Granulat, welche im Baufeld vorhanden ist, bzw. wie viel Material dem Prozess zugeführt wird, hat entscheidenden Einfluss auf die Dichte bzw. Porosität des entstehenden Bauteils. Die **Schüttgutdichte** ist ein Ausdruck dafür, wie groß die Verdichtung bei Handhabung eines Schüttguts ist. Diese Dichte wird von Schüttwinkel und -geschwindigkeit sowie von einer wirkenden Verfestigungsspannung beeinflusst. Bei steigender Verfestigungsspannung kommt es zur Erhöhung der Schüttgutdichte und damit sinkender Porosität im Gemenge, wobei jedoch die Partikelhohlräume konstant bleiben [63]. Weiterhin lassen sich mittels Rütteldichte und Dichte des Pulverbetts im 3D-Drucker weitere prozessnahe Aussagen zur erwartenden Porosität eines 3D-gedruckten Bauteils machen.

Eine weitere, für den 3D-Druckprozess eminent wichtige Eigenschaft ist die **Fließfähigkeit**, welche einen möglichst homogenen Schichtauftrag ermöglichen soll. So kann man beispielsweise anhand des vertikalen Ausflusses aus einer Apparatur Angaben zur Fließfähigkeit eines Granulats auf Basis der benötigten Ausflusszeit oder der entstehenden Geometrie des Granulatkegels machen [66].

Ein weiterer Effekt, welcher sich im 3D-Druckprozess aufgrund einer veränderten Korngröße ergibt, ist eine abweichende Aufnahme und Verteilung des eingebrachten Bindertropfens im Granulat. In Abhängigkeit der Korngröße, welche wiederum Einfluss auf Dichte des Granulats und damit dem zur Verfügung stehenden Freiraum zwischen den kugelförmigen Partikeln hat, wird sich ein Tropfen auf und innerhalb eines Granulats verschiedenartig ausbreiten. Dieses Verhalten lässt sich mit der **Benetzung** eines Tropfens auf einer Oberfläche beschreiben. Dabei bildet sich zwischen dem Tropfen und der Oberfläche ein Kontakt- bzw. Randwinkel, welche eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung der Oberflächenbenetzung darstellt (s. Abbildung 2-16).

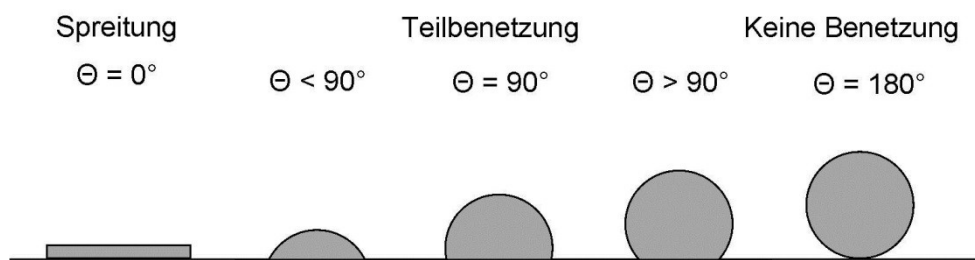


Abbildung 2-16: Kontaktwinkel einer Flüssigkeit

Der Einfluss des Kontaktwinkels lässt sich mit Hilfe der Young-Gleichung schildern:

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cdot \cos\Theta \quad 2-4$$

$\sigma_S$     Oberflächenspannung des Festkörpers

$\sigma_{SL}$     Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit

$\sigma_L$     Oberflächenspannung der Flüssigkeit

$\Theta$     Kontaktwinkel zwischen Festkörper und Flüssigkeit

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Partikelpackungen ist die **Koordinationszahl** [67]. Diese gibt an, wie viele Kontaktstellen ein Partikel mit seinen benachbarten Partikeln hat.

### 2.3.2 Packungsdichte von Granulaten

Die Porosität der gesinterten Implantate hängt stark von der erreichbaren Packungsdichte im Baufeld ab. Je dichter das lose Granulat im Baufeld liegt, umso geringer ist die zu erwartende Porosität.

Dabei stellt die Packungsdichte  $\Phi$  das Verhältnis aus Feststoffvolumen  $V_F$  zum Gesamtvolumen  $V_G$  eines betrachteten Raumes dar:

$$\Phi = \frac{V_F}{V_G} \quad 2-5$$

Die Porosität  $\varepsilon$  lässt sich direkt aus der Packungsdichte über folgende Beziehung berechnen:

$$\varepsilon = 1 - \Phi \quad 2-6$$

Die Porosität beziehungsweise die Packungsdichte eines Partikelgemenges lassen sich, sofern Größe und Anzahl der Partikel bekannt sind, unter gewissen Annahmen mittels Kugelmodellen und geometrischen Zusammenhängen berechnen.

Kugelpackungen sind Modelle, welche in verschiedenen Wissenschaften herangezogen werden um z.B. atomare, poröse oder wie hier granulare Systeme zu beschreiben. Dabei spielt der Zusammenhang zwischen Partikelgröße, der Partikelgrößenverteilung und der erreichbaren Packungsdichte neben der Veränderung der Eigenschaften des Gemenges die wichtigste Rolle.

So spielt zum Beispiel auf dem Gebiet der Betontechnologie die Berechnung von Hohlräumen zwischen den Partikeln und deren effizienteste Auffüllung zur Erhöhung der Rohdichte des Betons zur Festigungssteigerung eine entscheidende Rolle [68]. Untersuchungen dazu wurde bereits 1907 von Fuller und Thompson und 1930 von Andreasen und Andersen



angestellt [69, 70]. Furnas [71] und Schwanda [72] haben ebenfalls eine Optimierung der Partikelgrößenverteilung zur Erhöhung von Dichte und damit der Festigkeit untersucht. Dinger und Funk entwickelten Modelle zur Auslegung von keramischen Werkstoffen [73].

Modelle für Kugelpackungen zur Bestimmung der Packungsdichte können in Einkorn- ( $n=1$ ), Binär- ( $n=2$ ) sowie Mehrkornpackungen ( $n>2$ ) unterschieden werden. Dabei wurden vielfältige Ansätze mit idealisierten als auch realen Kornformen betrachtet.

### 2.3.2.1 Monomodale Packungen

In der Ebene können gleichgroße, ideale Kugeln auf unterschiedliche Weise angeordnet werden. Diese Anordnung kann mit Hilfe der Bravais-Gitter erfolgen (s. Abbildung 2-17) [74].

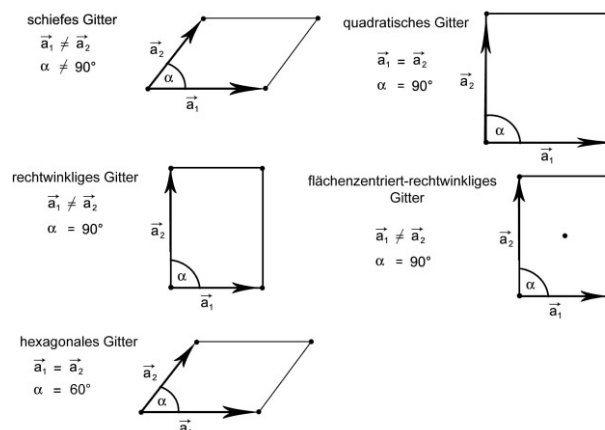


Abbildung 2-17: Bravais-Gitter

Ausgehend von dieser ebenen Anordnung können diese Gitter nun zu Elementarzellen gestapelt werden. Eine Auswahl der wichtigsten Kugelpackungen ist in der folgenden Tabelle aufgeführt und in Abbildung 2-18 graphisch dargestellt.

Bezeichnung	Packungsdichte
<b>kubisch primitiv (kp)</b>	52 %
<b>kubisch raumzentriert (krz)</b>	68 %
<b>kubisch flächenzentriert (kfz)</b>	74%
<b>hexagonal dichtest gepackt (hex)</b>	74 %

Tabelle 2-3: Packungsdichte der wichtigsten Kugelpackungen

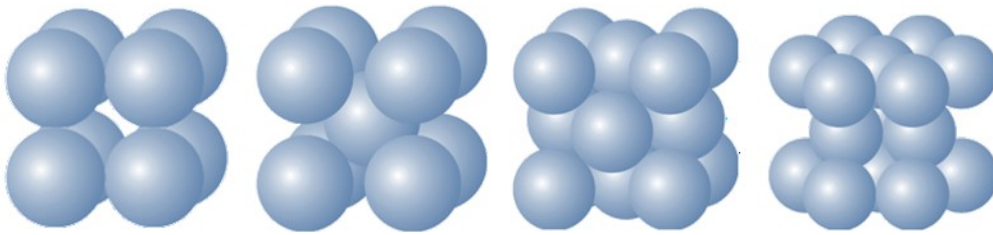


Abbildung 2-18: Anordnungen verschiedener Kugelpackungen (v.l.n.r.: kp, krz, kfz, hex)

Die dichtesten monomodalen Kugelpackungen, kubisch flächenzentriert (fcc=face-centered cubic) und hexagonal dicht (hcp= hexagonal closed packed) erreichen eine theoretische dichteste Packung von 74 % und besitzen damit eine minimale theoretische Porosität von 26 % [75].

Experimentell bestimmte Dichten für monomodale Packungen erreichen hingegen nur etwa 64 % (dichteste Zufallspackung) [76, 77]. Dabei erreichen sehr feine Fraktionen weniger effiziente Packungen [78, 79]. McGeary erreichte bei seinen durchgeführten Experimenten mit monomodalen Kugeln eine maximale Packungsdichte von 62,5 % [78].

### 2.3.2.2 Binäre Packungen

Eine weitere Steigerung der Packungsdichte ist nach Betrachtung des vorangegangenen Kapitels nur mit Mehrkornpackungen möglich. Die sich bei monomodalen Packungen ergebenden Lücken, auch Zwickelräume genannt, werden durch eine Komponente mit kleinerem Partikeldurchmesser  $D_{kl}$  „aufgefüllt“ und damit die Packungsdichte  $\Phi$  erhöht bzw. die Porosität  $\epsilon$  verringert [80]. Dabei spielen das Partikelgrößenverhältnis  $R$  aus den Durchmessern der kleinen und großen Fraktion  $D_{kl}$  und  $D_{gr}$  sowie das Volumenverhältnis  $\vartheta$  der beiden Fraktionen eine entscheidende Rolle (s. Abbildung 2-19) [81]. Dabei sind  $V_{gr}$  und  $V_{kl}$  die jeweiligen Gesamtvolumen der großen bzw. der kleinen Fraktion.

$$R = \frac{D_{gr}}{D_{kl}} \quad (D_{gr} \geq D_{kl}) \quad 2-7$$

$$\vartheta = \frac{V_{gr}}{V_{gr} + V_{kl}} \quad 2-8$$

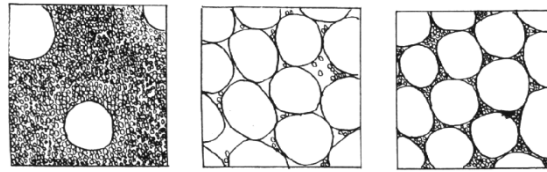


Abbildung 2-19: Einfluss des Volumenverhältnisses auf die Packungsdichte [81]

Theoretisch liegt die maximale Packungsdichte für bimodale Packungen bei 93 %. Wird, wie erwähnt, von einer relativen Packungsdichte monomodaler Packungen von 62,5 % ausgegangen, so kann eine relative Packungsdichte von 86 % erreicht werden [78]. Berechnet wird diese aus der Packungsdichte der großen und kleinen Fraktion  $\Phi_{gr}$  und  $\Phi_{kl}$ :

$$\Phi = \Phi_{gr} + (1 - \Phi_{gr})\Phi_{kl} \quad 2-9$$

Vereinfachend gilt hier

$$\Phi_{gr} = \Phi_{kl} \cdot \quad 2-10$$

Abbildung 2-20 zeigt zwei mögliche Varianten einer bimodalen Packung mit unterschiedlichen Partikelgrößenverhältnissen R.

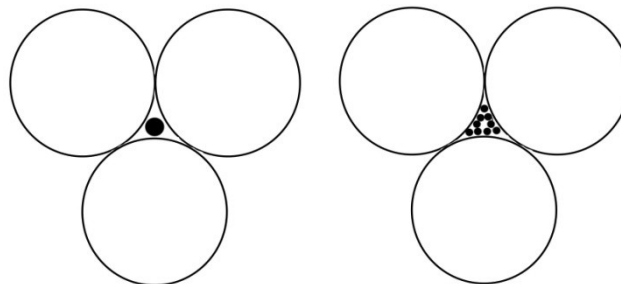


Abbildung 2-20: 2-dimensionale Darstellung bimodaler Packungen: links mit  $R=7$ ; rechts mit  $R>7$

Abbildung 2-21 stellt den Anstieg der Packungsdichte in Abhängigkeit vom Durchmesser- verhältnis R der beiden Fraktionen dar.

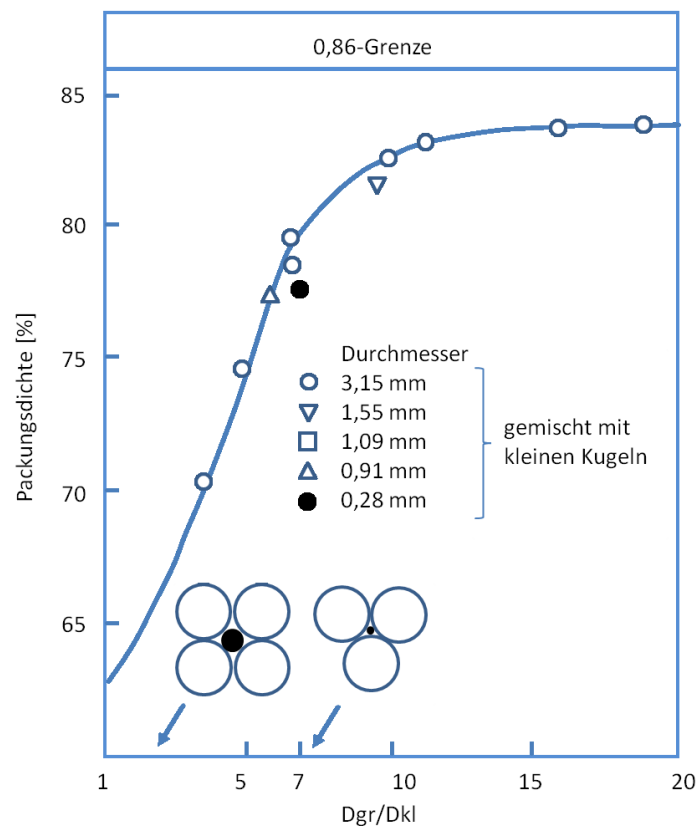


Abbildung 2-21: Packungsdichte in Abhängigkeit des Durchmesserhältnisses  $R$  [82]

Bei festem Volumenverhältnis  $\nu$  und zunehmendem Partikelgrößenverhältnis  $R$  steigt die Packungsdichte an, da kleine Fraktionen die Lücken zwischen den großen Kugeln immer effizienter ausfüllen können. Bis zu einem Durchmesser Verhältnis  $R=7$  steigt die Packungsdichte sogar sehr rapide an. Dabei fällt auf, dass bei dem Durchmesser Verhältnis  $R=7$  die kleinen Fraktionen so groß sind, dass sie genau zwischen drei große Kugeln passen [78]. Läuft das Partikelgrößenverhältnis  $R$  nun weiter gegen unendlich, erfährt die Packungsdichte eine asymptotische Annäherung an ihren Maximalwert von etwa 86 % an.

Verändert man nun im Gegensatz dazu das Volumenverhältnis  $\vartheta$  der beiden Fraktionen, lässt sich eine maximale Packungsdichte bestimmen.

Berechnen lässt sich dies unter Zuhilfenahme von Formel 2-8.  $V_{OZgr}$  und  $V_{OZkl}$  sind die Volumen der großen bzw. kleinen Fraktion ohne Zwischenräume. Dabei können  $V_{OZgr}$  und  $V_{OZkl}$  auch mit

$$V_{gr} = \frac{V_{OZgr}}{\Phi_{gr}}; V_{kl} = \frac{V_{OZkl}}{\Phi_{kl}} \quad 2-11$$

beschrieben werden. Die Volumenanteile ohne Zwischenräume können weiterhin mit

$$V_{OZgr} = \frac{\vartheta}{\rho_{gr}}; V_{OZkl} = \frac{1 - \vartheta}{\rho_{kl}} \quad 2-12$$

dargestellt werden. Das Gesamtvolumen ergibt sich nach Zusammenfassung von 2-11 und 2-12 zu

$$V_{gr} = \frac{\vartheta}{\rho_{gr}\Phi_{gr}}; V_{kl} = \frac{1 - \vartheta}{\rho_{kl}\Phi_{kl}} \quad 2-13$$

$V_{kl}$  lässt sich außerdem durch

$$V_{kl} = V_{gr} - V_{OZgr} \quad 2-14$$

beschreiben, woraus weiterhin folgende Beziehung für  $V_{kl}$  abgeleitet werden kann:

$$V_{kl} = \frac{\vartheta}{\rho_{gr}\Phi_{gr}} - \frac{\vartheta}{\rho_{gr}} \quad 2-15$$

$V_{gr}$  (2-13) und  $V_{kl}$  (2-15) führen in Gleichung 2-8 zu einem optimalen Volumenanteil der großen Fraktion:

$$\vartheta_{opt.} = \frac{\frac{\vartheta}{\rho_{gr}\Phi_{gr}}}{\frac{\vartheta}{\rho_{gr}\Phi_{gr}} + \frac{\vartheta}{\rho_{gr}\Phi_{gr}} - \frac{\vartheta}{\rho_{gr}}} \quad 2-16$$

Vereinfacht dargestellt:

$$\vartheta_{opt.} = \frac{1}{2 - \Phi_{gr}} \quad 2-17$$

Wird davon ausgegangen, dass eine relative Packungsdichte der großen Fraktion bei  $\Phi_{gr} = 0,64$  liegt, so ergibt sich für ein bimodales Granulat ein optimaler Volumenanteil der großen Fraktion von  $\vartheta_{opt.} = 0,73$ .

In Abbildung 2-22 ist die Abhängigkeit der Packungsdichte einer bimodalen Packung vom Volumenanteil der großen Fraktion  $\vartheta_{opt.}$ , welche idealisiert und theoretisch betrachtet wurde, dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die unterschiedlichen Kurven, welche sich durch ein verändertes Durchmesser Verhältnis  $R$  ergeben, ein Maximum besitzen und die größte Packungsdichte für das jeweilige Partikelgrößenverhältnis  $R$  darstellen.

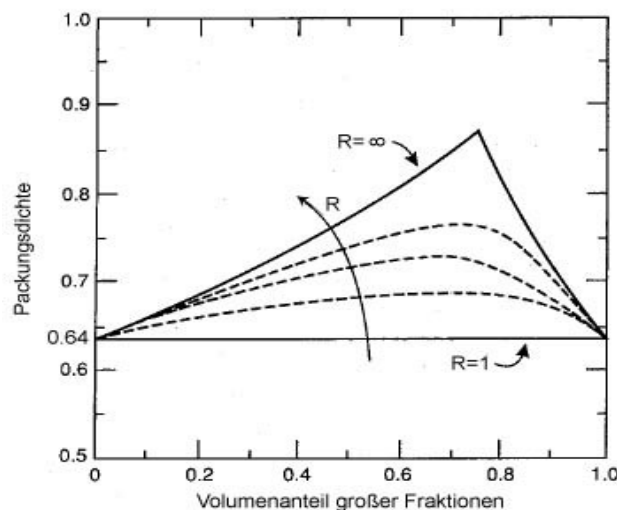


Abbildung 2-22: Theoretische Betrachtung der Packungsdichte bimodaler Packungen in Abhängigkeit des Volumenanteils der großen Fraktion (nach Haußelt)

Ist der Anteil der kleinen Fraktion zu hoch (links vom Peak), sinkt die Packungsdichte, da so wieder eine Packung aus Partikeln der kleinen Fraktion mit monomodaler Tendenz erzeugt wird. Wird der Volumenanteil der großen Fraktion erhöht (rechts vom Peak), fällt die Kurve ebenfalls ab, da zu wenig feines Material vorhanden ist, um die Lücken der großen Fraktion zu füllen [75].

Hinzu kommt die Wirkung bestimmter Effekte, wie des sogenannten „Wand-Effekts“, bei dem sich an den Wänden größere Hohlräume bilden, und des „Verkeilungs-Effekts“, bei dem sich kleine Fraktionen zwischen den großen verkeilen [76, 83].

Bei der Auffüllung von Zwischenräumen (z.B. bei Beton) muss allerdings darauf geachtet werden, dass der Durchmesser der Partikel möglichst so gering ist, dass diese sich zwischen den angrenzenden größeren Partikeln hindurchbewegen können („Schlüpfkörner“). Körner, welche in die Zwischenräume der umliegenden Partikeln hineinpassen, jedoch aufgrund ihrer Größe nicht in diesen Hohlraum gelangen, werden als Füllkörner bezeichnet. Eine höhere Wahrscheinlichkeit einer Packungsdichteerhöhung ist bei Verwendung von Schlüpfkörnern gegeben [68]. Partikel mit einem noch größeren Durchmesser führen zu einem Auseinanderdrängen des Gemenges (Sperrkorn, s. Abbildung 2-23).

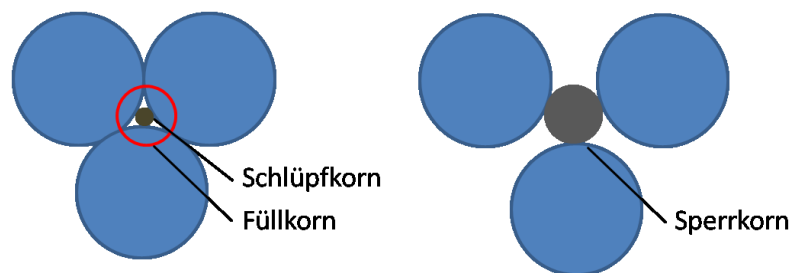


Abbildung 2-23: Füll- und Sperrkorn

Diese Optimierung der Packungsdichte von binären Kugelpackungen mittels Variation des Korngrößenverhältnisses führt aufgrund der vorangegangenen Betrachtungen zu einem Grenzverhältnis [84]. Kleinere Partikel ab einem Partikelgrößenverhältnis von 1:4,64 sind hohlraumgängig. Bei Zufallspackungen kann dieser Umstand schon bei einem Partikelgrößenverhältnis 1:4,0 beobachtet werden [85]. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass maximale Packungsdichten dann zu erwarten sind, wenn der Partikeldurchmesser der kleineren Fraktion deutlich kleiner als der Durchmesser der großen Partikel ist um somit das Befüllen der Hohlräume zu erleichtern [78].

### 2.3.2.3 Multimodale Packungen

Multimodale Packungen besitzen Partikel aus mehreren unterschiedlichen Größen. Auf diese Weise kann die Packungsdichte gegenüber den monomodalen und bimodalen Pa-

ckungen nochmals gesteigert werden. Füllt man einen Raum komplett mit unendlichen Kugeln unterschiedlicher Größe aus, erhält man eine Appolonische Packung [86]. Dabei passt ein Partikel mit dem kleineren Durchmesser genau in den Zwischenraum, welcher von Partikeln mit dem nächst größerem Durchmesser gebildet wird [87]. Die so entstandene Packung kann mit Hilfe von

$$\Phi_{max} = (1 - (1 - \Phi_0)^n) \cdot 100\% \quad 2-18$$

beschrieben werden. Dabei stellen  $n$  und  $\pi_0$  die Anzahl der Komponenten und deren Packungsdichte dar. Nachteilig ist die Annahme einer gleichen Packungsdichte aller Komponenten. Ein weiteres Modell zur Berechnung der theoretischen Packungsdichte kann nach

$$\Phi = \left( 1 - \frac{\omega_{(n-1)} \vartheta_{kl(n-1)}}{\omega_{(n-1)} \vartheta_{kl(n-1)} + V} \right) \cdot 100\% \quad 2-19$$

erfolgen [78]. Dabei ist  $n$  die Anzahl der Komponenten,  $\vartheta$  der Volumenanteil und  $\omega$  der Volumenanteil der Hohlräume der nächstkleineren Fraktion.  $V$  ist als Volumen des Feststoffes angegeben. So lässt sich beispielsweise für eine 4-Komponenten-Packung eine Packungsdichte von 95,1 % erreichen, wenn die Verhältnisse der Kugeldurchmesser dem Schema 1 : 7 : 38 : 316 und die Volumenanteile 6,1 : 10,2 : 23 : 60,7 (feinste Partikel mit größtem Anteil) folgen [78].

Die Tatsache, dass die Porosität unabhängig von der Partikelgröße ist, gilt laut derzeitiger Meinung bis zu einem Durchmesser von 50  $\mu\text{m}$ . Bei kleiner werdenden Partikeln spielen interpartikuläre Haftkräfte eine immer größere Rolle. Diese sind auch dafür verantwortlich, dass Partikelsysteme dieser Größenordnung eher zur Bildung lockerer Strukturen neigen und deren Zwischenräume nicht automatisch und nur aufgrund der Schwerkraft ausgefüllt werden. Mit derartigen Partikelkollektiven kann sogar eine Porosität von über 90 % erreicht werden [88]. Bei Systemen mit breiten Partikelgrößenverteilungen sind allerdings kleinere Porositäten zu erwarten, da die Zwischenräume der großen Partikel durch kleinere aufgefüllt werden.



### 2.3.3 Fließfähigkeit

Die Fließfähigkeit eines granulatförmigen Materials hängt von der Korngröße und -verteilung, Kornform, Feuchtigkeit, Temperatur und chemischer Zusammensetzung ab. Dabei werden freifließende und kohäsive bzw. kaum fließende Granulate unterschieden [89, 63]. Die Fließfähigkeit spielt beim Schichtauftrag des granulatförmigen Materials eine entscheidende Rolle und wird direkt von der Größe der Granalien beeinflusst. Während feinere Partikel kohäsives Verhalten zeigen, tendieren größere Partikel eher zum freien Fließen [90].

Für das Verhalten von kleineren Partikeln sind – im Verhältnis zu den Gravitationskräften – dominierende interpartikuläre Kräfte bestimmend. Dies äußert sich in Agglomeration und geringer Fließfähigkeit [91]. Kenntnisse über die Fließeigenschaften von Granulaten sind in verschiedenen industriellen Bereichen von entscheidender Bedeutung. Während geringes Fließvermögen bei der Herstellung von Tabletten, Briketts und kosmetischen Pudern erwünscht ist, wirkt diese Materialeigenschaft störend bei Transport- oder Mischvorgängen [63, 92].

Obwohl der Einfluss der Fließeigenschaften und damit einhergehend deren Analyse in vielen industriellen Prozessen von immenser Bedeutung ist, rückte diese Materialeigenschaft in Bezug auf das 3D-Druck-Verfahren erst in den letzten Jahren in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen. Allerdings wurde bisher der Einfluss einer kleiner werdenden Partikelgröße primär zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften untersucht [7]. Jedoch werden seit kurzem Anstrengungen unternommen, den Einfluss der Partikelgröße auf Schlüsselparameter des 3D-Druckens wie Fließfähigkeit, Rauheit und Benetzbarkeit sowie auf Eigenschaften 3D-gedruckter Strukturen wie Auflösung und Druckgenauigkeit zu bestimmen [8].

Der hier verfolgte Ansatz zur Untersuchung der Fließfähigkeit ergibt sich aus der Idee der aktiven Beeinflussung der Mikroporosität mittels Variation der Partikelgröße und -verteilung. Es gilt zu untersuchen, in welcher Weise sich Granulate mit verschiedenen Korngrößen und -verteilungen oder Kombinationen verschiedener Korngrößen bezüglich

ihrer Fließfähigkeit als der erfolgsentscheidende Faktor für das Recoating im 3D-Druck-Prozess unterscheiden.

Das Recoating kann dabei durch verschiedene Mechanismen realisiert werden, deren Eignung stark von der Fließneigung der Granulate abhängt. Mit dem Wissen über das partikelgrößenabhängige Fließverhalten von Granulaten können präzise Vorhersagen für benötigte Recoatingmechanismen getroffen werden.

### 2.3.4 Interpartikuläre Haftkräfte

Das Verhalten granularer Materie wird neben der Gewichtskraft entscheidend durch interpartikuläre Wechselwirkungen, also Kohäsion, bestimmt. Bei grober granularer Materie dominieren Gewichtskräfte, wodurch diese in der Regel schon fast komplett verdichtet sind. Eine weitere, wenn auch nur leichte Kompaktierung, kann nur durch mechanische Anregung erzielt werden.

Bei kleiner werdendem Durchmesser wird das Granulatverhalten von interpartikulären Haftkräften, der Kohäsion, bestimmt. Zwar steigen diese Kräfte proportional zur Partikelgröße, jedoch entwickelt sich das Verhältnis von interpartikulären Kräften zum Partikelgewicht umgekehrt proportional zum Quadrat der Partikelgröße. So ist beispielsweise das Verhältnis von Interpartikular- zu Gewichtskraft ( $F_{ip}/F_w$ ) bei Partikeln mit 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser um den Faktor 106 höher als bei Partikeln mit einem Durchmesser von 1 mm [93]. Die in dieser Arbeit untersuchten Granalien haben zum großen Teil Partikeldurchmesser unter 100  $\mu\text{m}$ .

Die Kohäsion als eine der wichtigsten Wechselwirkungen zwischen Partikeln bezeichnet die Zusammenhangskräfte zwischen zwei gleichartigen Materialien und setzt sich vor allem aus der van der Waals-Kraft sowie der elektrostatischen Kraft zusammen.

Beide Kräfte haben einen signifikanten Einfluss auf bestimmte Schüttguteigenschaften, wie beispielsweise auf Porosität und Fließfähigkeit (s. Abbildung 2-24). So werden durch interpartikuläre Kräfte losere Strukturen der einzelnen Partikel ermöglicht. Sehr feine Pulver mit Durchmessern unter 1  $\mu\text{m}$  können eine Porosität von über 95 % aufweisen [94].

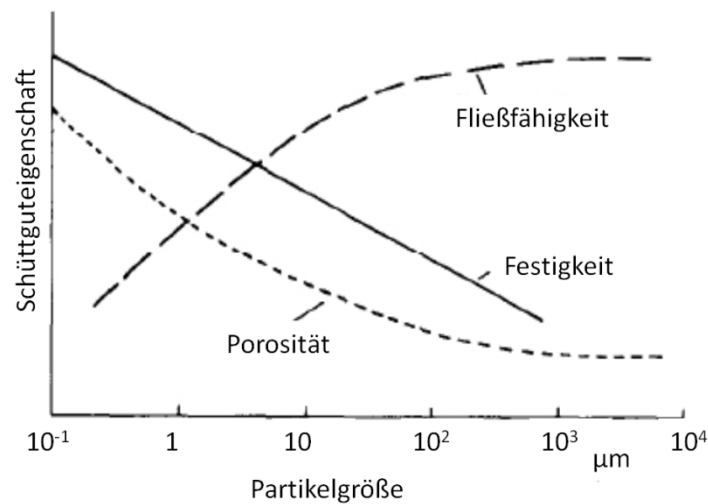


Abbildung 2-24: Schüttguteigenschaften in Abhängigkeit der Partikelgröße [95]

- *Van der Waals-Kraft*

In trockenen kohäsiven Pulvern ist die van der Waals-Kraft dominierend. Diese zwischenmolekulare Kraft wirkt auf Grund von elektrostatischen Dipol/Dipol-Wechselwirkungen zwischen allen Partikeln und betrifft auch elektrisch neutrale Stoffe. Die Intensität hängt dabei vom Abstand der Partikel zueinander und den Partikelradien der Wechselwirkungspartner ab. Die van der Waals-Kraft wird mittels folgender Gleichung nach der sogenannten Hamaker-Theorie berechnet:

$$F_v = \frac{Ar}{12s^2} \quad 2-20$$

A ... Hamaker-Konstante

r ... Partikelradius

s ... Partikelabstand

- *Elektrostatische Kraft*

Die elektrostatische Kraft wird mit Hilfe des Coulombschen Gesetzes beschrieben und gibt die Anziehung bzw. Abstoßung elektrisch geladener Körper wieder. Die Kraft zwischen zwei punktförmigen Ladungen wird mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$F_C = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r s^2} \quad 2-21$$

$Q_1, Q_2$  ... Ladungen der Oberflächen

$E_0$  ... Dielektrizitätskonstante im Vakuum

$E_r$  ... Dielektrizitätskonstante des Pulvers

$s$  ... Partikelabstand

Die Gleichung gilt ebenfalls für starre unverformbare glatte Partikel.

- *Kapillarkraft*

Beim Aufbringen der Binderflüssigkeit während des 3D-Druck Prozesses kommt es zur Bildung von Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln, den sogenannten Kapillarbrücken (s. Abbildung 2-25).

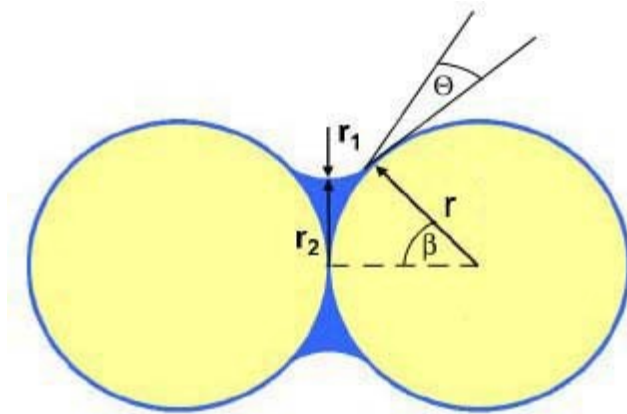


Abbildung 2-25: Kapillarbrücke zwischen zwei kugelförmigen Partikeln

Der Unterdruck  $p$ , auch bekannt als Laplace-Druck bzw. Kapillardruck, zieht die Flüssigkeit zur Kontaktstelle zwischen den beiden Partikeln. Dieser definiert die Steifigkeit des benetzten Granulats und hängt von der Oberflächenspannung  $\gamma$  sowie dem Krümmungsradius der Kapillarbrücke  $r_1$  und dem Radius der Kapillarbrücke  $r_2$  ab.

$$P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad 2-22$$

Die Kapillarkraft  $F_k$  zwischen zwei gleich großen, glatten und sich berührenden Kugeln, hängt vom Kontaktwinkel  $\Theta$  ab und wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$F = \gamma 2\pi r \cos(\theta)$$

2-23

Dabei hängt die Kapillarkraft nicht vom Flüssigkeitsgehalt ab. Das ist so zu begründen, dass zwar bei höherem Wassergehalt die Kapillarkraft steigen müsste, jedoch sinkt gleichzeitig der Laplace-Druck, da mit steigendem Wassergehalt auch die Krümmung abnimmt [96]. Dies gilt jedoch nicht für Granulate mit geringem Flüssigkeitsanteil sowie gesättigten Granulaten.

Wie groß die Kapillarkraft zwischen zwei Partikeln sein kann, hängt im Realen nicht nur von den Oberflächenenergien und der Benetzbarkeit ab. Darüber hinaus spielt auch die Größe der Zwischenräume zwischen den Partikeln eine Rolle sowie die Oberflächenrauigkeit der Granalien. Entscheidend ist auch die Größe der Granalien. Kleine Fraktionen haben gegenüber großen eine größere Oberfläche und mehr Kontaktpunkte. Ein geringerer Wasseranteil führt bereits zur Bildung von Kapillarbrücken und die Krümmungswinkel der Kapillarbrücken sind größer. In kleineren Fraktionen werden sich somit eher Flüssigkeitsbrücken ausbilden als in Fraktionen mit größerem Partikeldurchmesser.

### **2.3.5 Benetzung von Granulaten**

Das während des 3D-Druckens benetzte Granulat erreicht nach dem Trocknungsvorgang eine bindermengenabhängige Grünteilfestigkeit. Trocknungszeit und Grünteilfestigkeit sind allerdings, bezogen auf die eingebrachte Bindermenge, gegenläufige Eigenschaften und erfordern einen Kompromiss unter Berücksichtigung von Durchsatz und Handling. Der Bindereintrag kann jedoch nicht beliebig verändert werden. Diesem sind zum einen durch den verwendeten Druckkopf als auch durch das verwendete Granulat Grenzen gesetzt.

Bei keinem oder einem sehr niedrigen Flüssigkeitsgehalt im Granulat wirken lediglich Adhäsionskräfte, wie z.B. die Van-der-Waals-Bindung. Erst mit steigendem Flüssigkeitsgehalt kommt es zur Ausbildung von Kapillarbrücken, wodurch eine Kapillarkraft zwischen den Partikeln wirken kann. Bei steigendem Flüssigkeitsgehalt und Überschreitung eines kritischen Bereichs kommt es zur vollständigen Sättigung des Granulats. Dadurch ziehen sich

die Kapillarbrücken zurück und es kommt zur Ausbildung flüssiger Cluster. Der Flüssigkeitsgehalt  $W$  wird in Prozent angegeben und ist wie folgt definiert:

$$W = \frac{\text{Flüssigkeitsvolumen}}{\text{Granulatvolumen}} \quad 2-24$$

Der Flüssigkeitsgehalt bezieht sich auf die Gesamtgeometrie. Um den Sättigungsgrad  $S$  zu bestimmen wird ein Bezug zu den Hohlräumen hergestellt:

$$S = \frac{\text{Flüssigkeitsvolumen}}{\text{Porenvolumen}} \quad 2-25$$

Im Folgenden sind verschiedene Sättigungsgrade und deren Auswirkungen auf den Zusammenhalt dargestellt.






Flüssigkeitsgehalt	Sättigungsgrad	Schematische Darstellung	Physikalische Bezeichnung
Keiner	trocken $S < 0,01$		<ul style="list-style-type: none"> <li>Vernachlässigbare Kohäsionskräfte zwischen den Granalien</li> </ul>
gering	Brückenbereich (pendular) $0,01 < S < 0,3$		<ul style="list-style-type: none"> <li>Ausbildung von Kapillarbrücken an den Kontaktstellen</li> <li>Wirkung von Kohäsionskräften durch die Kapillarbrücken</li> </ul>
mittel	Übergangsbereich (funicular) $0,3 < S < 0,8$		<ul style="list-style-type: none"> <li>Kohäsionskräfte durch Kapillarbrücken und mit Flüssigkeit gefüllte Zwischenräume</li> </ul>
fast gesättigt	Kapillarbereich (capillary) $0,8 < S < 1$		<ul style="list-style-type: none"> <li>Zwischenräume mit Flüssigkeit gefüllt</li> <li>Kohäsion aufgrund von Unterdruck</li> </ul>
gesättigt	Suspension $S > 1$		<ul style="list-style-type: none"> <li>Flüssigkeitsdruck ist gleich oder größer dem Luftdruck</li> <li>Keine Kohäsionskräfte mehr vorhanden</li> </ul>

Tabelle 2-4: Vergleich unterschiedlicher Flüssigkeitsgehalte in Granulaten [97]

Unter idealen Bedingungen können sich schon bei einem geringen Flüssigkeitsgehalt Kapillarbrücken zwischen zwei Kugeln ausbilden (s. Abbildung 2-26) [98].

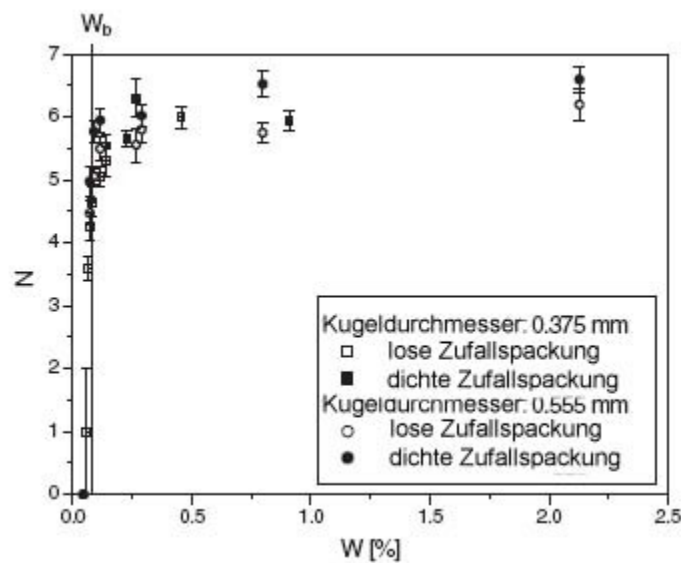


Abbildung 2-26: Anzahl der Kapillarbrücken in Abhängigkeit des Flüssigkeitsgehaltes unter Idealbedingungen [98]

Abbildung 2-26 zeigt die Abhängigkeit der Anzahl  $N$  der ausgebildeten Kapillarbrücken pro Kugel vom Flüssigkeitsgehalt. Dabei wird das Verhalten zweier Kugeln mit unterschiedlichem Durchmesser sowie jeweils unterschiedlicher Packung verglichen. Die Packungsdichte einer losen Zufallspackung beträgt 57 %, die einer dichten Zufallspackung 62 %. Für die Versuche wurden Glaskugeln mit einer glatten Oberfläche benutzt. Zu erkennen ist, dass ab einem Wert  $W > 0,5\%$  die höchstmögliche Anzahl an Kapillarbrücken vorhanden ist. Bereits ab dem Wert  $W \approx 0,07\%$  sind alle Kapillarbrücken zwischen zwei Kugeln ausgebildet, mit der Bedingung, dass deren Abstand zueinander Null beträgt [98, 99, 96]. Das bedeutet, dass solch ein geringer Flüssigkeitsgehalt ausreicht, um die Granalien zu stabilisieren.

## 3 Materialien und Methoden

### 3.1 Materialsystem

Das verwendete Materialsystem besteht aus einem granulatförmigen Hydroxylapatit und einem Binder, welcher die Einzelpartikel benetzt und durch Verkleben die Formstabilität des Grünteils gewährleistet. Dazu wird der Binder während des Bauvorgangs selektiv in das Granulat eingebracht. Zur Benetzung eines Volumenelements (Voxel) mit den Abmessungen  $250\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$  (xyz) ist eine Bindermenge zwischen 6 - 10  $\mu\text{g}$  erforderlich. Eine Variation der Bindermenge wird über die Öffnungszeit des Druckkopfes erreicht und hat Einfluss auf die Prozessparameter Grünteilfestigkeit und Trocknungszeit. Diese beiden Parameter können nicht gleichzeitig optimiert werden. Für eine Erhöhung der Grünteilfestigkeit muss mehr Binder ins Granulat eingebracht werden, wodurch die Trocknungszeit verlängert wird. Eine Verkürzung der Trocknungszeit wiederum kann nur über eine Reduzierung der Bindermenge erreicht werden und geht somit zu Lasten der Grünteilfestigkeit.

Der verwendete Binder ist eine wasserbasierte Lösung der Stoffe Gelbdextrin (20 Gew.-%), Zucker (2,5 Gew.-%) und Zitronensäure (0,1 Gew.-%), welche bei 70°C Wassertemperatur hinzugegeben werden.

Nach Einbringen des Binders in das Granulat trocknet die Lösung und die im Binder befindliche Organik verklebt die Granalien. Diese wird während des Sintervorgangs komplett ausgebrannt. Die Festigkeit wird fortan durch die gebildeten Sinterhalse gewährleistet.

Das Hydroxylapatit muss für den Einsatz im 3D-Druck-Verfahren eine Mindestfließfähigkeit aufweisen. Kommerziell vertriebenes HA besitzt jedoch eine sehr regellose Morphologie, was eine gute Verarbeitung im 3D-Druckverfahren nur in Grenzen erlaubt. Vorteilhaft für das Aufbringen einer neuen gleichmäßigen Schicht als auch die Benetzung mit der Binderflüssigkeit ist es, wenn das zu bedruckende Pulver aus kugelförmigen Partikeln besteht. Diese Eigenschaften werden den feinen, nichtsphärischen HA-Partikeln in einem Sprühtrocknungsvorgang verliehen [64].



Um rundliche Zusammenballungen zu formen wird das kommerziell erhältliche HA (Merck, Darmstadt) zunächst bei 900°C kalziniert und anschließend in einer wässrigen Suspension bei 40 Gew.-% gelöst. Zur Reduzierung der Viskosität wird dem Schlicker ein Dispergator auf Polymerbasis (PEG 20000, 2 Gew.-%) zugeführt. Weiterhin enthält der Schlicker einen organischen Binder (Polyvinylpyrrolidon – PVP, 4 Gew.-%). Dieser sorgt dafür, dass die Granalien während des Sprühvorgangs nicht sprunghaft austrocknen und der Partikeldurchmesser eine annehmbare Größe erreicht. Das in dieser Arbeit untersuchte Hydroxylapatit HA 19 (in der Literatur auch HA SP19) wurde von der BioCer Entwicklungs-GmbH (Bayreuth) entwickelt und mittels Sprühtrocknung hergestellt [100].

Um Rückschlüsse auf das „Innenleben“ eines Granulats zu ziehen, kann die Größe der Partikel über optische Verfahren oder mittels Sieben bestimmt werden. Beim Sieben wird das Granulat durch Siebe mit verschiedenen Maschengrößen geführt, welche nach unten hin abnehmen. Durch diese Methode erhält man lediglich einen groben Überblick über die größenmäßige Zusammensetzung des Granulats, da die Maschenweiten in ca. 15-20 µm Abständen abnehmen. Dieses Verfahren wurde lediglich dafür genutzt, das Gesamtgranulat zu fraktionieren.

Diese Aufteilung des Gesamtmaterials in Einzelfractionen wurde mit einem Siebturm (Retsch A200 Digit, Retsch GmbH) durchgeführt (s. Abbildung 3-1). Dieser Turm besteht aus Sieben in Anlehnung an die DIN 66165 mit den Maschenweiten 100 µm, 80 µm, 63 µm, 45 µm und 32 µm.

Im ersten Durchgang werden Granulatsmengen à 12,5 g für einen Zeitraum von 10 Minuten bei einer Amplitude von 50 % durchsiebt. Die auf den Sieben verbliebenen Granulatrückstände werden im Anschluss in Behälter gefüllt (<32 µm, 32-45 µm, 45-63 µm, 63-80 µm, 80-100 µm, 100-125 µm, >125 µm). Dabei wurde zunächst ein hoher Feinanteil in den kleineren Fraktionen (<32 µm, 32-45 µm, 45-63 µm) bemerkt. Zur Reduzierung dieses Feinanteils wurde ein wiederholter Siebvorgang der betroffenen Fraktionen mit Granulatsmengen von 20g für den Zeitraum von 5 Minuten bei einer Amplitude von 50 % durchgeführt.

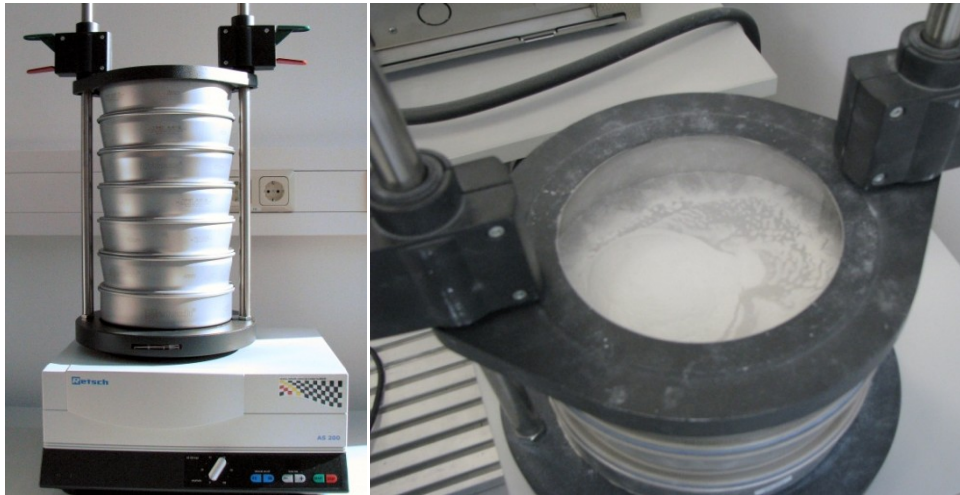


Abbildung 3-1: Siebturm

Die optische Charakterisierung der Granulate wurde mittels Lichtmikroskop (BX51, Olympus Corporation, Japan) und Rasterelektronenmikroskopie (JSM-7401F, JEOL) durchgeführt. Die optische Untersuchung der 3D-gedruckten Grünteile sowie der gesinter-ten Calciumphosphatkeramiken erfolgte ebenfalls per REM (XL30 SEM, Philips). Die geometrische Charakterisierung von 3D-gedruckten Probekörpern erfolgte auf einem Flachbettscanner (Scanjet 8300, Hewlett-Packard) und Auswertung mittels Bildvermes-sungsprogramm (Datinf Measure, DatInf GmbH). Die Analyse der Korngröße wurde mit-tels Lasergranulometrie (1064, CILAS, Frankreich) durchgeführt.

### 3.2 Prozesskette zur Herstellung 3D-gedruckter Bauteile

Der Ablauf eines generativen Fertigungsprozesses ist im Allgemeinen, unabhängig vom eigentlichen Herstellungsverfahren, immer gleich. Dieser besteht aus

- Datenerfassung und -aufbereitung,
- 3D-Druckprozess,
- Nachbereitung.

Zur Veranschaulichung des gesamten Herstellungsprozesses (s. Abbildung 3-2) wird beispielhaft die etablierte 3D-Druck-Prozesskette an einem Bauteil in den folgenden Kapiteln dargestellt.

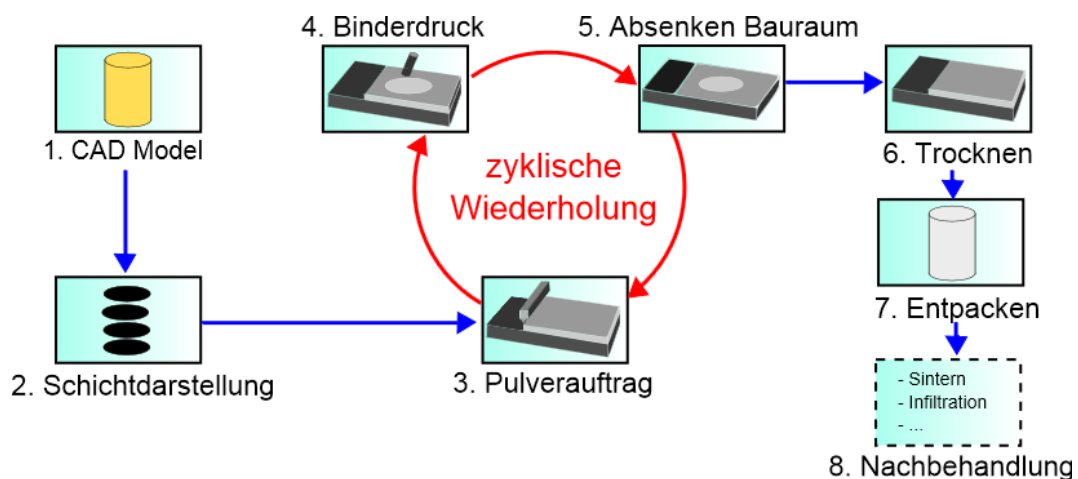


Abbildung 3-2: Prozesskette

#### 3.2.1 Datenerfassung und -aufbereitung

Einer der Vorteile der generativen Verfahren ist die direkte Fertigung aus einem virtuellen Modell. Praktische Anwendung findet zum einen der Ansatz des Reverse Engineering, wo aus einer physikalischen Vorlage ein Datensatz mittels Digitalisierungssystem entwickelt wird. Im Gegensatz dazu wird beim Ansatz des Forward Engineering ein virtuelles Modell direkt am Rechner mit Hilfe eines CAD-Tools erstellt. Am Lehrstuhl Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik (LFM) wurde eine Prozesskette im Sinne des Forward Engineering etabliert. Das virtuelle Modell wird in einer CAD-Umgebung, in unserem Fall in

SolidWorks (Dassault Systèmes S.A, Vélizy Villacoublay, Frankreich) oder Pro/ENGINEER (PTC, Needham, USA), erstellt (s. Abbildung 3-3).

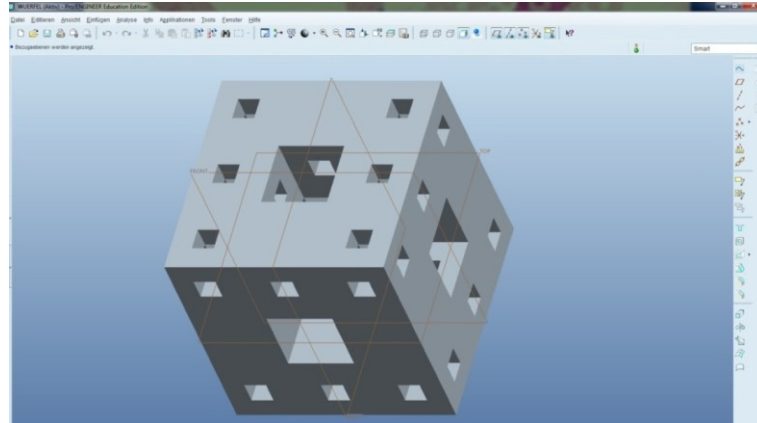


Abbildung 3-3: CAD-Modell des herzustellenden Bauteils

Aufgrund der unterschiedlichen Formate im CAD-Bereich war im Zuge der Entwicklung der generativen Fertigungsverfahren ein neutrales Datenformat als Schnittstelle zu den Maschinen notwendig. Im Laufe dieser Entwicklung setzte sich das neutrale STL-Format durch. Dieses wird mittlerweile durch Exportfunktionen aller großen CAD-Umgebungen unterstützt. Durch das STL-Format erfolgt eine geschlossene Beschreibung der Oberfläche von dreidimensionalen Körpern mit Hilfe von Dreiecksfacetten, welche durch drei Eckpunkte sowie eine zugehörige Flächennormale definiert sind. Vorteilhaft bei diesem etablierten Format ist der einfache Aufbau. Demgegenüber stehen die redundante Beschreibung sowie die Fehleranfälligkeit der Exportfunktionen der CAD-Umgebungen. Fehlerquellen können Lücken, Überlappungen oder Fehlorientierung der Dreiecksfacetten sein, was eine Reparatur der STL-Files erfordert. Dafür wird das Tool Magics (Materialise, Leuven, Belgien) eingesetzt. Anschließend wird das zu fertigende STL-Modell in einer weiteren Software in einem virtuellen Bauraum angeordnet. In diesem Fall wurde dafür das Tool Rapix (Forwiss, Passau) verwendet (s. Abbildung 3-4).

Diese Software kann zum einen als Kompletsteuerung für generative Anlagen genutzt werden. Zum anderen ist der reine Export der Schichtinformationen, welche zum Abschluss der Datenaufbereitung bei allen generativen Fertigungsverfahren notwendig sind, möglich.

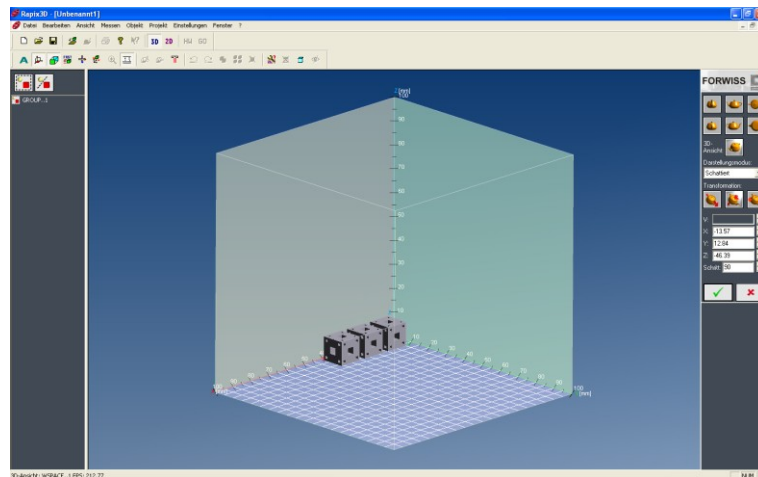


Abbildung 3-4: Anordnung der STL-Modelle im virtuellen Bauraum

Im industriellen Umfeld hat sich für diesen Übergang das CLI-Format (Common Layer Interface) etabliert. In diesem Format sind die schichtspezifischen Bauteilkonturen der 2D-Information als Polylinien enthalten. Neben Schichthöhe und Reihenfolge der Punkte sind noch weitere Informationen für eine Verarbeitung dieses Formates auszuwerten, was eine Auswertung der CLI-Dateien insgesamt relativ aufwendig macht. Als Schnittstelle zum 3D-Drucker wurden daher Bitmaps (1 Bit) genutzt, welche die schichtspezifischen geometrischen Informationen der Bauteile als Bild enthalten (s. Abbildung 3-5). In diesen Bitmaps mit der Farbtiefe 1 steht die auszuwertende Pixelinformation  $1$  für ein zu druckendes Pixel, die  $0$  für ein nicht zu druckendes Pixel. Für diese Schnittstelle wurde eine eigens dafür erstellte Exportfunktion in Rapix eingesetzt.

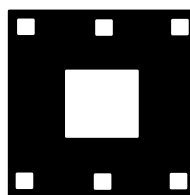


Abbildung 3-5: Schichtinformation (1-Bit-Bitmap)

Bei der Erstellung von Datensätzen für Knochenersatzimplantate sind Kanäle von besonderer Bedeutung. Diese auch als Makroporosität bezeichnete Eigenschaft ist für das Einwachsen von Blutgefäßen und damit verbundene Versorgung von Zellen notwendig [101]. Als vorteilhaft und auch von medizinischen Partnern bevorzugt, werden Probekörper für Zell- und Tierversuche fast ausschließlich mit orthogonalem Kanalnetzwerk hergestellt. Diese Kanäle in Ihrer Vielzahl während der CAD-Modellierung ins Bauteil einzubringen,

erfordert zum einen eine hohe Rechenleistung, zum anderen erfolgt das Slicen (Erstellung der Schichtinformation) nicht zu 100% pixelgenau. Daraus ergeben sich aufgrund der relativ geringen Auflösung von 400x400 Pixel auf 100x100 mm große Ungenauigkeiten im Baufeld. Aus den dargelegten Gründen werden Kanäle erst nach der Konvertierung in Bitmaps in den Datensatz eingebracht. Dazu wird zunächst das Kanalnetzwerk durch Höhe und Breite der Kanäle sowie Kanalabstand in allen drei Raumrichtungen definiert. Anschließend werden die Bauteilinformationen der 1-Bit-Bitmaps pixelweise mit dem einzubringenden Kanalnetzwerk verglichen und bei unterschiedlicher Information mit der Information des Kanalnetzwerks überschrieben (s. Abbildung 3-6).

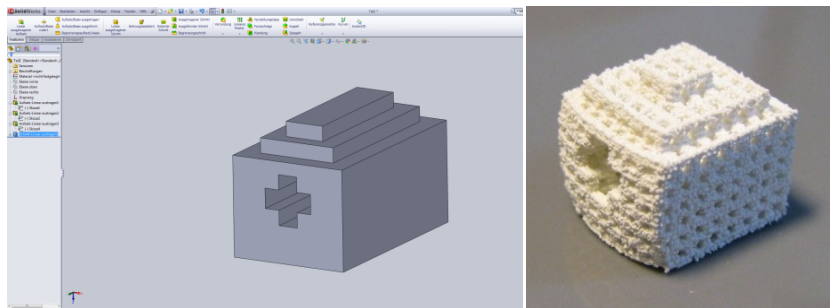


Abbildung 3-6: STL-Modell ohne Kanalnetzwerk, Realteil mit Kanalnetzwerk

### 3.2.2 3D-Drucker

#### 3.2.2.1 Mechanischer Aufbau

Die Probekörper wurden auf einem im Rahmen der wissenschaftlichen Tätigkeit am Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik entwickelten 3D-Drucker hergestellt. Der Drucker besteht aus einem Vorrats- und Bauraum (2+3), einer Recoatingeinheit (4) sowie einem Druckkopf als generierendem Element, welcher mittels x-y-Plotter bewegt werden kann (1) (s. Abbildung 3-7). Die Recoatingeinheit und der Druckkopf, welcher in xy-Ebene über einen Plotter positioniert wird, sind aus Platzgründen mechanisch voneinander entkoppelt.

Der im Bild dargestellte Abstreifer wurde im Laufe der Arbeit durch eine Walze ersetzt. Diese dreht sich entgegen der Fahrtrichtung, wodurch auch Granulat mit geringer Fließfähigkeit schichtweise aufgetragen werden kann.

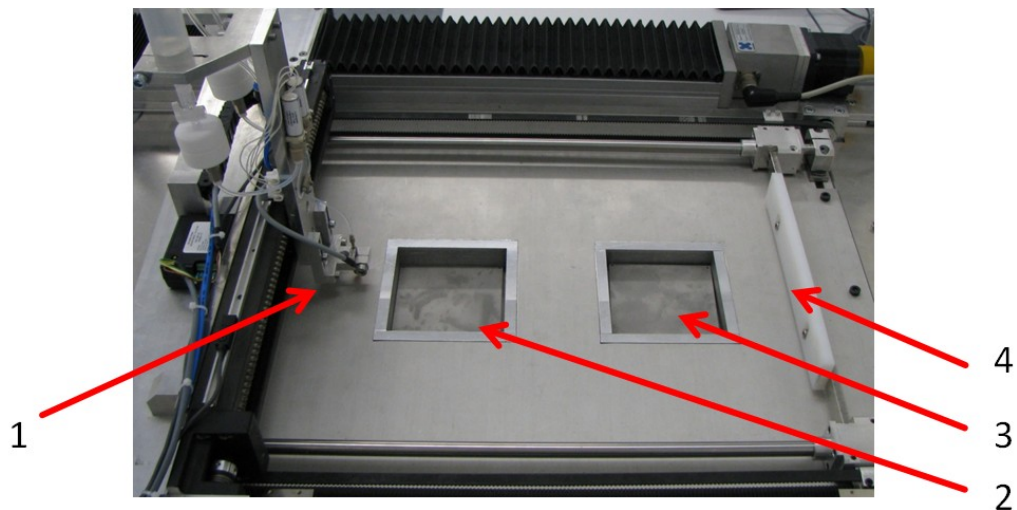


Abbildung 3-7: 3D-Drucker am Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik, Universität Rostock

### 3.2.2.2 Druckkopf

Die für den Prozess benötigte Binderflüssigkeit wird über einen Druckkopf in das Pulver eingebracht. Folgende Anforderungen waren bei der Auswahl zu berücksichtigen:

- hinreichend große Arbeitsfrequenz
- robust gegenüber verschiedenen Medien
- lange Lebensdauer
- einfache Ansteuerung
- großer, einstellbarer Bereich der Tropfenmasse

Aufgrund des Wunsches nach einfacher Ansteuerung wurde eine Single-Ink-Jet-Lösung bevorzugt. Da die Baugeschwindigkeit des 3D-Druckers trotz der gewählten Single-Ink-Jet-Lösung nicht zu klein sein sollte, darf die Arbeitsfrequenz des Druckkopfes die Verfahrensgeschwindigkeit des xy-Plotters nicht limitieren. Mittels elektromechanischer Ventile kann eine robuste Ausführung, vor allem auch gegenüber verschiedenen Medien mit unterschiedlichen Eigenschaften wie Viskosität, Oberflächenspannung, Dichte und Flüssigkeitszustand (Lösung, Suspension, Dispersion), erreicht werden. Die Wahl fiel auf ein elektromechanisches Ventil der Firma Lee (The LEE Company, Westbrook, USA; s. Abbildung 3-8). Dieser Druckkopf hat einen Düsendurchmesser von 0,178 mm und kann eine einstellbare Anzahl Tropfen je Sekunde emittieren. Die maximale Arbeitsfrequenz beträgt 1000 Hz.

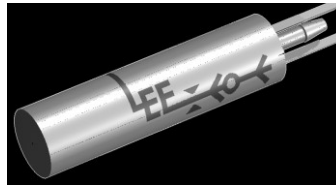


Abbildung 3-8: Elektromechanisches Ventil (Quelle: The LEE Company, Westbrook, USA)

Während des Abfahrens des Baufeldes wird die Position des xy-Plotters fortwährend mit den Schichtinformationen der erstellten Bitmaps verglichen. Aufgrund der hohen Verfahrensgeschwindigkeit des xy-Plotters und daraus resultierenden kurzen Zeitintervallen zwischen Öffnen und Schließen muss die Ansteuerung des Druckkopfes hinreichend schnell erfolgen. Die sich daraus ergebenden, sehr geringen zulässigen Latenzzeiten sind mit einem herkömmlichen PC nicht einzuhalten. Die Anforderung an einen zuverlässigen Bauprozess und ein fehlerfreies Druckbild kann nur mit einem System realisiert werden, welches harte Echtzeit gewährleistet. Diese Anforderung wurde mit Hilfe einer Mikrocontrollerschaltung ( $\mu C$ ) realisiert (s. Abbildung 3-9).

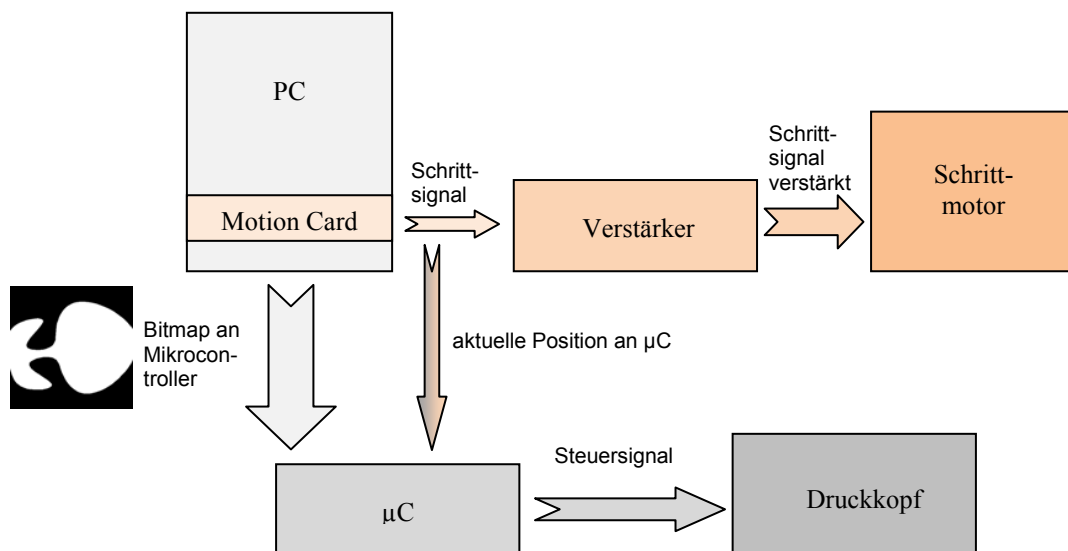


Abbildung 3-9: Signalaufbereitung und Druckkopfansteuerung

Für die Betätigung (das Losbrechen) wird eine Spitzenspannung benötigt, die das Ventil allerdings über einen längeren Zeitraum beschädigen würde. Darum wird die Spannung nach dem Öffnungsvorgang auf eine Haltespannung reduziert. Der beschriebene Öffnungsvorgang wird durch einen sogenannten *Spike and Hold Driver* (The Lee Company) realisiert (s. Abbildung 3-10).



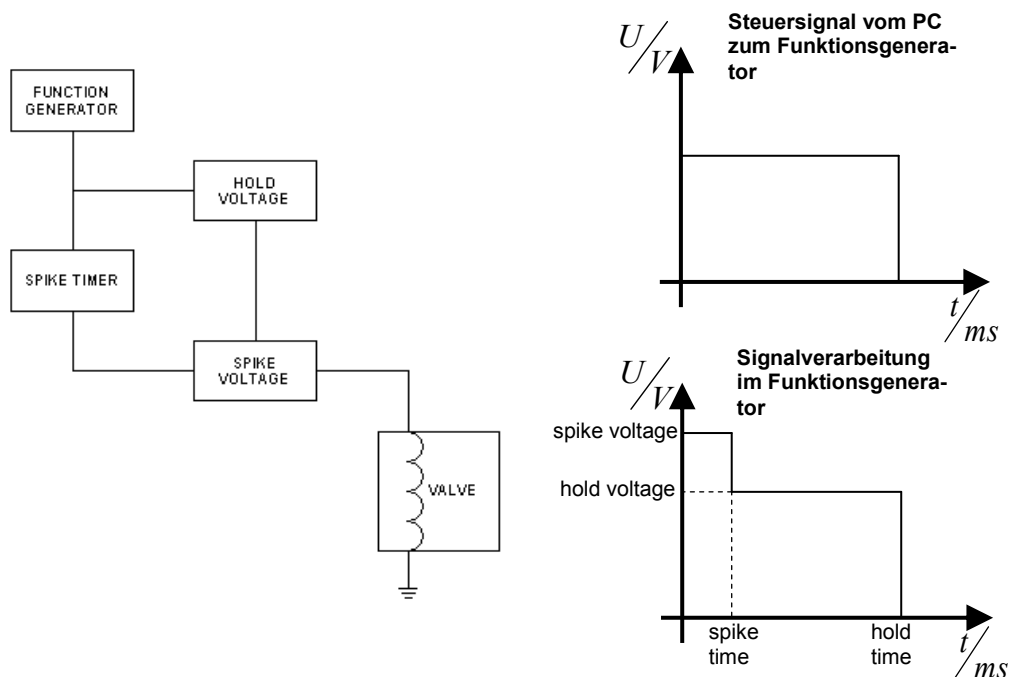


Abbildung 3-10: Ansteuerung des Druckkopfes

Der Spike and Hold Driver erhält als Eingangssignal ein vom Steuerprogramm des Mikrocontroller generiertes TTL-Signal. Die Dauer dieses Signal ist abhängig von der Verfahrensgeschwindigkeit des Druckkopfes. Vom Funktionsgenerator des Spike and Hold Driver wird das Signal zum einen in eine zeitlich begrenzte Spitzenspannung (spike voltage) und zum anderen in eine Haltespannung (hold voltage) unterteilt.

### 3.2.2.3 Fluidaufbereitung

Für die Verwendung des elektromechanischen Ventils kommt ein gesteuerter Überdruckkreislauf zur Anwendung. Für den fehlerfreien Betrieb muss das Medium mit einem definierten Überdruck am elektromagnetischen Ventil anliegen. Nach Herstellerangaben beträgt dieser 10 psi (ca. 0,68 bar).

Die Fluidversorgung besteht aus zwei Kartuschen, die über einen Adapter mit Druckluft versorgt werden (s. Abbildung 3-11). In der ersten Kartusche befindet sich das Binderfluid, welches in einem vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde. Die zweite Kartusche beinhaltet den Reiniger, in diesem Fall Wasser. Da die nachfolgenden Komponenten sehr

partikelempfindlich sind, ist ein Feinfilter mit einer Feinheit von  $5\text{ }\mu\text{m}$  vor dem Druckkopf installiert. Nach dem Feinfilter erfolgt die Weiterleitung der Fluide auf zwei 2/2 Wegeventile. Über diese kann der Zufluss zum elektromechanischen Ventil der Firma Lee gesteuert werden.

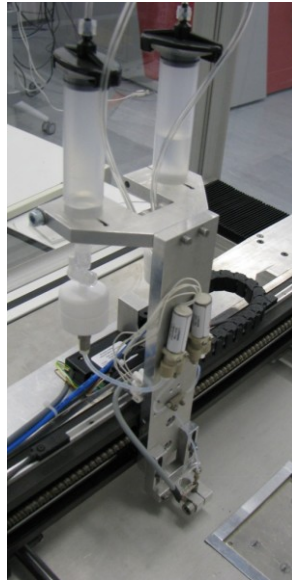


Abbildung 3-11: Fluidaufbereitung

#### 3.2.3 Bauprozess und Entnahme

Zu Beginn eines neuen Baujobs wird der vorher erzeugte Bitmap-Stapel, welcher die Schichtinformationen enthält, vom Steuerrechner an den 3D-Drucker übertragen. Der 3D-Drucker arbeitet mit einer Baugeschwindigkeit in z-Richtung von ungefähr  $30\text{ mm/h}$ .

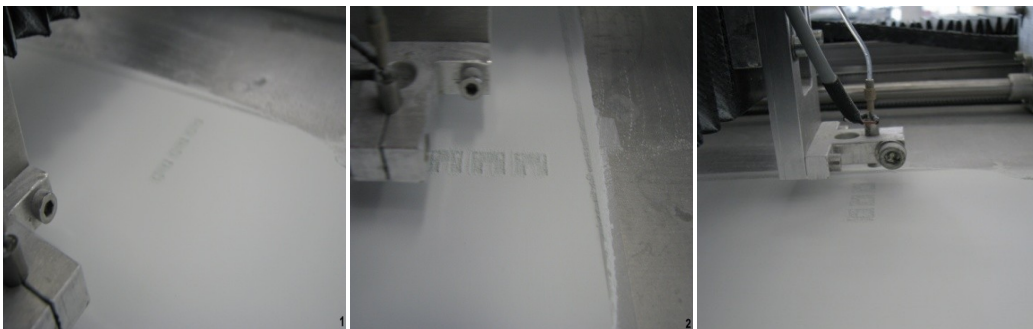


Abbildung 3-12: 3D-Druckprozess

Nach Abschluss des eigentlichen Bauprozesses müssen die Teile noch eine größenabhängige Trocknungszeit im Baufeld verbleiben. Erst im Anschluss an diese kann der Bauraum

nach oben gefahren und die Freilegung der sogenannten Grünteile mittels Pinsel und Spatel beginnen (s. Abbildung 3-13). Überschüssiges Granulat, auch aus den Kanälen des Bauteils, wird mit Hilfe von Druckluft vorsichtig entfernt.



Abbildung 3-13: Entnahme und Entpacken

### 3.2.4 Nachbereitung/Sintern

Im Anschluss an das Entpacken werden die Grünteile in einem Sinterofen (HTC 08/14, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland) mit einem iterativ ermittelten Temperaturverlauf gesintert (s. Abbildung 3-14).

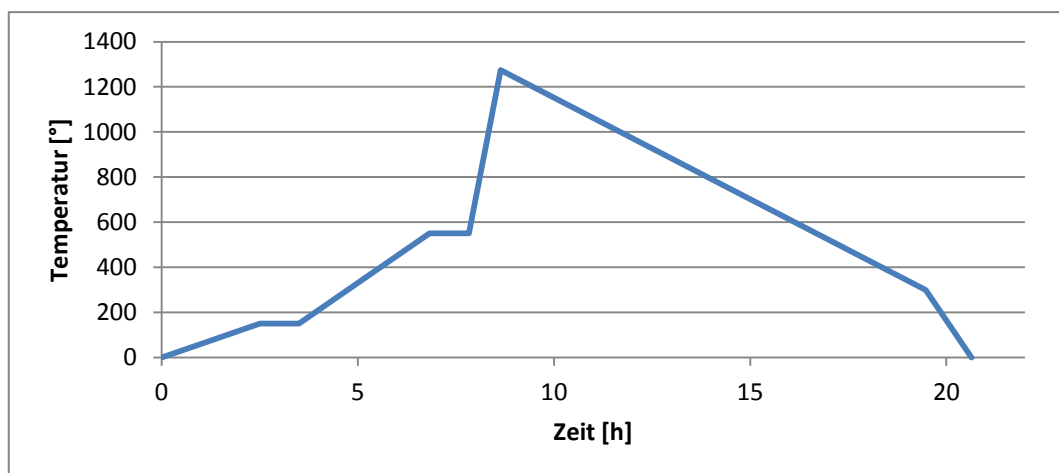


Abbildung 3-14: Sinterkurve

Die Grünteile wurden dabei möglichst mittig im Sinterofen platziert. Zudem wurden diese durch Sinterhilfsmittel auf ein Podest gestellt (s. Abbildung 3-15). Auf diese Weise kann eine ungleichmäßige Erwärmung der Bauteile infolge einer Temperaturdifferenz zwischen der erhitzten Luft, welche die Bauteile umgibt, und der Gehäuseinnenseite des Sinterofens vermieden werden.



Abbildung 3-15: Keramische Bauteile im Sinterofen

Während des Sintervorgangs auf über  $1250^{\circ}\text{C}$  unterliegen die Bauteile einem linearen Schrumpf von ungefähr 30% (s. Abbildung 3-16) [59]. Zu erkennen ist weiterhin, dass die Teile an der Unterseite einen größeren Durchmesser aufweisen als an der Oberseite. Diese Differenz ist mit der Reibung des Materials an der Aufstellfläche zu erklären. Das Material in dieser Ebene kann sich nicht in gleicher Weise zusammenziehen wie die oberen Schichten. Der auf diese Weise entstehende Kragen wird mittels Abschleifen entfernt (s. Kapitel 3.3.4).

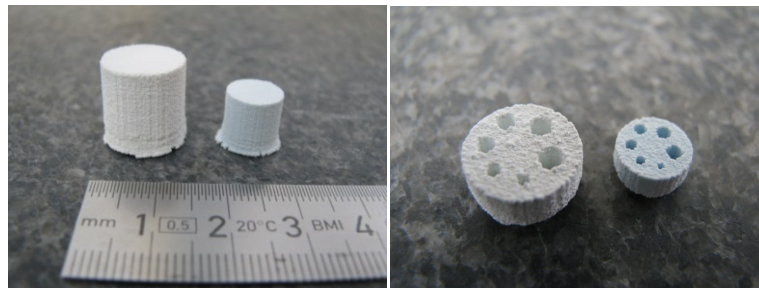


Abbildung 3-16: Schrumpf infolge Sintern

### 3.3 Charakterisierung

#### 3.3.1 Schütt- und Rütteldichte

Die Schüttdichte körniger, loser Werkstoffe ist das Verhältnis der Schüttmasse zu eingenommenen Schüttvolumen. Die Dichte eines Granulats kann lose eingefüllt (Schüttdichte) bzw. in verdichtetem Zustand (Rütteldichte) gemessen werden. Dafür wird die Masse des Pulvers in einem definierten und vollständig gefüllten Volumen bestimmt, nachdem dieses in freiem Fall und erschütterungsfrei in einen feststehenden Behälter gefüllt wurde (s. Abbildung 3-17). Diese Stoffeigenschaften werden in Anlehnung an die Norm DIN EN 725-9 bestimmt [102].

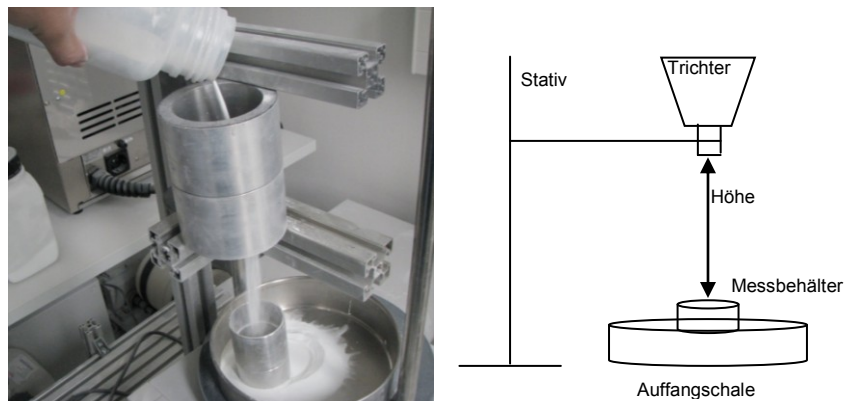


Abbildung 3-17: Messung der Schüttdichte

Für die Messung der Schüttdichte wird fortwährend Pulver durch ein Sieb geriebelt bis der zylindrische Behälter überläuft. Der sich bildende Kegel oberhalb der Kante des zylindrischen Behälters wird abgestreift, so dass das Messvolumen konstant ist. Anschließend wird die Masse des gefüllten zylindrischen Behälters mittels Waage bestimmt.

Zur Bestimmung der Rütteldichte bilden die in der Norm DIN EN 725-8 formulierten Arbeitsschritte die Grundlage für die Versuchsdurchführung (s. Abbildung 3-18) [103]. Jedoch wird die Granulatmasse nun in verdichtetem Zustand gemessen. Dafür wird dem zylindrischen Behälter ein Konus aufgesetzt. Nach Durchlaufen des Pulvers soll dieser Aufsatz einem Materialauswurf beim anschließenden Verdichten des Granulats auf einer Rüttelplatte entgegen wirken. Daraufhin wird der Konus entfernt und das Gewicht analog zur Schüttdichte mittels Abstreifen des Pulverkegels bestimmt.

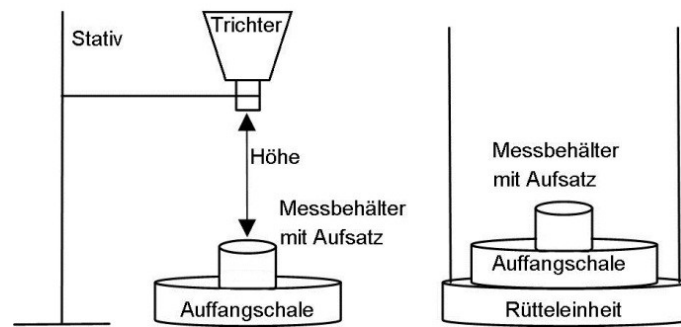


Abbildung 3-18: Messung der Rütteldichte

Schütt- und Rütteldichte berechnen sich anschließend nach folgender Gleichung:

$$\rho_{SD/RD} = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad 3-1$$

Dabei ist

- $m_0$  die Masse des leeren zylindrischen Behälters,
- $m_1$  die Masse des mit Pulver gefüllten zylindrischen Körpers und
- $V$  das Volumen des zylindrischen Behälters.

### 3.3.2 Fließfähigkeit

Mit dem Begriff Fließfähigkeit eines Schüttguts wird im Allgemeinen angegeben, wie leicht dieses zum Fließen gebracht werden kann [63]. Nicht fließend bedeutet, dass es beispielsweise zu Auslaufstörungen aufgrund von Hohlraum- und damit Brückenbildung kommen kann, wofür die Druckfestigkeit des Schüttguts ursächlich ist (Schüttgutfestigkeit). Die Schüttgutfestigkeit  $\sigma_c$  steigt dabei mit zunehmender Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  an. Die Fließfähigkeit  $ff_c$  ist nun definiert als Verhältnis aus Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  und Schüttgutfestigkeit  $\sigma_c$  (s. Abbildung 3-19).

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \quad 3-2$$

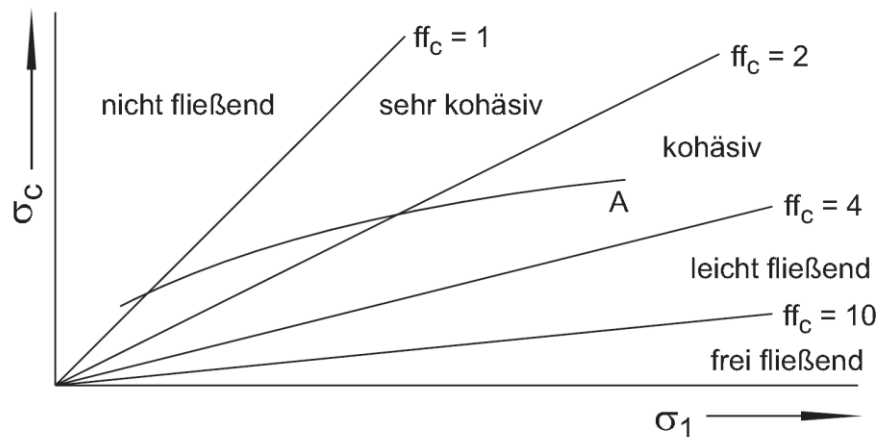


Abbildung 3-19: Schüttgutfestigkeit  $\sigma_c$  in Abhängigkeit von der Verfestigungsspannung  $\sigma_1$ ; Bereiche unterschiedlicher Fließfähigkeit

Folgende Einteilung der Fließfähigkeit ist dabei üblich [66]:

- $ff_c < 1$             nicht fließend, verhärtet
- $1 < ff_c < 2$        sehr kohäsiv (bis nicht fließend)
- $2 < ff_c < 4$        kohäsiv
- $4 < ff_c < 10$       leicht fließend
- $10 < ff_c$            frei fließend

Die Fließfähigkeit industrieller Schüttgüter wird maschinell mit Ringschergeräten ermittelt. Diese aufwendige Messtechnik erfordert gewisse Messprobenvolumina, welche im Bereich der industriellen Verfahrenstechnik unkritisch sind. Die Sprühtrocknung des hier betrachteten Calciumphosphats erfolgt allerdings sehr aufwendig im Labormaßstab. Bei Preisen von 600 €/kg sowie der nachfolgenden Siebung, welche aufgrund des geringen Siebdurchsatzes sehr arbeitsintensiv ist, sind die benötigten Mengen im Forschungsbetrieb nicht zu realisieren. Daher wurde versucht, diese Materialeigenschaft mit der Etablierung verschiedener Messmethoden, auch aus anderen wissenschaftlichen und industriellen Bereichen, zu validieren. Dabei hängt die Eignung der unterschiedlichen Verfahren auch stark vom untersuchten Material ab. Folgende Methoden wurden dabei als geeignet angesehen und auf die Materialien angewendet [104, 105].

- *Hausner Ratio und Carr's Index*

Hausner Ratio (HR) und Carr's Index (CI) können aus Schütt- und Rütteldichte mittels folgender Beziehung berechnet werden und lassen Rückschlüsse auf das Fließverhalten von Granulaten zu [63]:

$$HR = \frac{\text{Rütteldichte}}{\text{Schüttdichte}} \quad 3-3$$

$$CI = \frac{\text{Rütteldichte} - \text{Schüttdichte}}{\text{Rütteldichte}} \quad 3-4$$

HR deutet dabei auf die interpartikuläre Reibung hin [106]. Dagegen spiegelt CI eher die Tendenz zur Verkleinerung des benötigten Volumens wieder [107]. Zunehmende Werte deuten dabei auf abnehmende Fließfähigkeit hin [108]. Ein  $HR > 1,25$  steht für eine schwache Fließfähigkeit. CI kleiner als 16 % bedeutet gute Fließfähigkeit wohingegen  $CI > 35\%$  eher kohäsive Neigung erkennen lässt [107].

- *Böschungswinkel*

Eine weitere Möglichkeit zur Beurteilung der Fließfähigkeit eines Granulats ist die Bestimmung des Böschungswinkels nach der Norm DIN ISO 4324. Dies ist ein Wert, der aus Höhe und Durchmesser eines Schüttkegels, welcher beim Auslaufen des Granulats aus einem Trichter entsteht, ermittelt wird. Dazu wird eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Granulats in einen Trichter gegeben, welcher sich in konstanter Höhe über einer Platte befindet (s. Abbildung 3-20).

Konstante Messbedingungen und reproduzierbare Abläufe erlauben Rückschlüsse auf die Fließfähigkeit, wobei ein hoher Böschungswinkel auf eher geringes Fließvermögen schließen lässt [104].



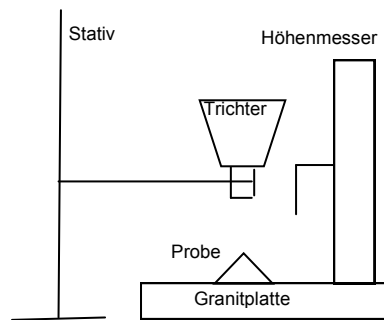


Abbildung 3-20: Messung des Böschungswinkels

- *Auslaufen aus Trichter*

Bei dieser Methode wird zum einen der minimalste **Auslaufdurchmesser**  $d_M$  eines Trichters bestimmt, bei dem das Schüttgut gerade noch frei herausfließt. Dafür wird eine bestimmte Menge Granulat in einen Glastrichter gegeben und in einem darunter stehenden Behälter aufgefangen (s. Abbildung 3-21). Dieser Vorgang wird mit Trichtern unterschiedlicher Auslaufdurchmesser von 2 bis 20 mm wiederholt.

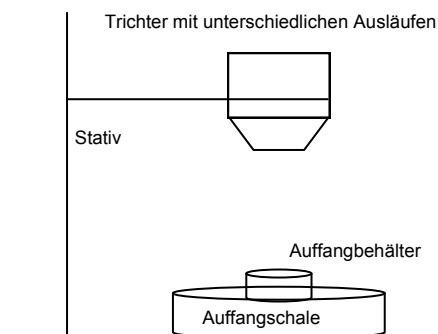


Abbildung 3-21: Messung des kleinstmöglichen Auslaufdurchmessers

Zum anderen kann mit Hilfe dieser Methode, bei konstantem Trichterdurchmesser, die Ausflussrate (g/s) ermittelt werden.

### 3.3.3 Schichtauftragsgüte

Das Auftragen einer neuen Schicht unbenetzten Granulats kann mittels verschiedener Mechanismen erfolgen, welche sich in Geometrie und Bewegungsverhalten unterscheiden (s. Abbildung 3-22).

- Starre Klinge (SK)
- Stehende Walze (SW)
- Rotierende Walze (entgegen der Bewegungsrichtung, RW))



Abbildung 3-22: Schichtauftragsmechanismen

Aufgrund fehlender etablierter Charakterisierungsmethoden und Kriterien zur Beurteilung der Schichtauftragsgüte im Bereich des 3D-Druckens wurde eine eigene Skala entwickelt. Eine 5-stufige Skala erlaubt eine Einteilung und optische Bewertung des Schichtauftrages, welcher von Partikelgröße und Schichtauftragsmechanismus abhängt.

Symbol	Beschreibung	Ausreichende Qualität für den 3D-Druckprozess?	Beispiel
○	Keine zusammenhängende Pulverschicht	Nein	
◐	zusammenhängende Pulverschicht mit großen Furchen	Nein	
◑	zusammenhängende Pulverschicht mit kleineren Unebenheiten	Nein	
◒	zusammenhängende Pulverschicht ohne Unebenheiten aber mit rauher Oberfläche	Ja	



	zusammenhängende Pulverschicht mit glatter und homogener Oberfläche	Ja	
---	---	----	--

Tabelle 3-1: Optische Bewertung der Schichtauftragsgüte

Nach Testen aller Fraktionen und Mischungen mit den verschiedenen Schichtauftragsmechanismen und anschließender optischer Analyse des Pulverbettes können Werte für eine erste Einschätzung der benötigten Mindestfließfähigkeit, welche sich aus den Werten Hausner Ratio, Carr's Index, Böschungswinkel und Trichterauslaufdurchmesser ergeben, für andere Calciumphosphatgranulate und Mischungen abgeleitet werden.

### 3.3.4 Mechanische Festigkeit

Die Unterseiten der gesinterten Vollzylinder werden vor dem Druckversuch plan geschliffen (s. Abbildung 3-23). Das Schleifen ist notwendig, da beim 3D-Drucken durch das sogenannte Curling eine rundliche Unterseite entsteht. Dabei werden durch den Schrumpf einer Schicht infolge des Trocknungsvorgangs die unteren, bereits gedruckten Schichten nach oben gezogen. Im Druckversuch würde die Kraft, welche nicht auf die gesamte Fläche des Druckzylinders bzw. auf eine schiefe Auflage der Probe wirkt, zu verfälschten Ergebnissen führen.



Abbildung 3-23: Anschleifen der Bauteile

Sind die Vollzylinder plan geschliffen, werden sie in einer Universalprüfmaschine (MiniZwick, Zwick GmbH & Co. KG, s. Abbildung 3-24) einer Druckuntersuchung mit folgenden Parametern unterzogen:

- Vorkraft: 0,5 N
- Verfahrensgeschwindigkeit: 2 mm/s
- Maximalkraft: 4000 N
- Kraftabschaltschwelle: 80 % der maximalen Kraft



Abbildung 3-24: Druckversuch Zwick/ Roell Z 0,5

Der Versuch wird daraufhin mit Probekörpern jeder Fraktion durchgeführt. Während des Versuchs wird von der Recheneinheit eine Messkurve aufgenommen. Die erhaltenen Daten werden an der Exportschnittstelle der Recheneinheit exportiert. Daraufhin werden die Daten in Excel eingelesen und graphisch ausgewertet. Die Probekörper besitzen einen Durchmesser von 9,6 mm und eine Höhe von 14,1 mm, was einem normgerechten Aspektverhältnis von 1,47 entspricht.

#### 3.3.5 Porosität

Die Porosität  $\varepsilon$  eines Körpers ist wie folgt definiert:

$$\varepsilon = \frac{V_H}{V_H + V_F} \quad 3-5$$

- $V_H$  Hohlraumvolumen
- $V_F$  Reinvolumen des Feststoffes

Die Porosität der Probekörper wird nach Archimedisches Prinzip in Anlehnung an die Normen DIN EN 993-1, 993-2 und DIN EN 623 bestimmt. Darauf basierend werden folgende Werte benötigt:

- $\rho_{liq}$  Dichte der Tränkflüssigkeit
- $m_1$  Masse des trockenen Probekörpers an Luft
- $m_2$  Scheinbare Masse des getränkten Probekörpers (s. Abbildung 3-25)
- $m_3$  Masse des getränkten Probekörpers an Luft.

Mit den drei Werten  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$ , der theoretischen Werkstoffdichte  $\rho_t$  von Hydroxylapatit und der Dichte der Tränkflüssigkeit können die Rohdichte und die offene Porosität berechnet.

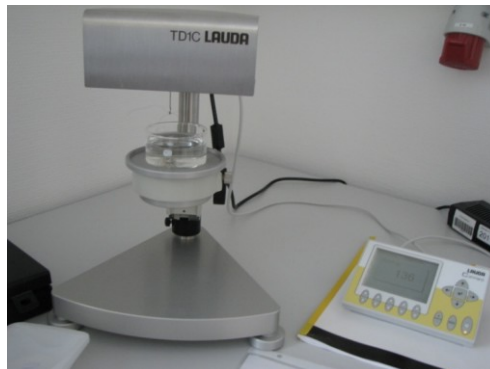


Abbildung 3-25: Bestimmung von  $m_2$  mittels Tensiometer

Die Rohdichte  $\rho_b$  ist das Verhältnis der Masse eines trockenen porösen Körpers zu seinem Gesamtvolumen in  $\text{g/cm}^3$  oder  $\text{kg/m}^3$  und wird nach folgender Gleichung berechnet [15]:

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_{liq} \quad 3-6$$

Die offene Porosität  $\varepsilon_o$ , angegeben als Volumenanteil in Prozent, wird mittels folgender Gleichung berechnet:

$$\varepsilon_o = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad 3-7$$

Unter Verwendung der theoretischen Dichte  $\rho_t$  für Hydroxylapatit von  $3,16 \text{ g/cm}^3$  [13] ergibt sich für die Gesamtporosität  $\varepsilon_t$ :

$$\varepsilon_t = \frac{\rho_t - \rho_b}{\rho_t} \times 100 \quad 3-8$$

Abschließend kann mittels Differenz der beiden errechneten Porositäten  $\varepsilon_t$  und  $\varepsilon_o$  die geschlossene Porosität  $\varepsilon_g$  ermittelt werden:

$$\varepsilon_g = \varepsilon_t - \varepsilon_o \quad 3-9$$

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Partikelgrößenanalyse und Kombination von Granulaten

Mit dem beschriebenen Siebvorgang konnte das Sprühgranulat HA SP19 (GG) erfolgreich aufgetrennt werden. Für die anschließenden Untersuchungen standen folgenden Materialien zur Verfügung:

- Gesamtgranulat HA SP19 (Bezeichnung: GG)
- Fraktion  $<32\ \mu\text{m}$  ( $<32$ )
- Fraktion  $32\text{--}45\ \mu\text{m}$  (32-45)
- Fraktion  $45\text{--}63\ \mu\text{m}$  (45-63)
- Fraktion  $63\text{--}80\ \mu\text{m}$  (63-80)
- Fraktion  $80\text{--}100\ \mu\text{m}$  (80-100)
- Fraktion  $100\text{--}125\ \mu\text{m}$  (100-125)
- Fraktion  $>125\ \mu\text{m}$  ( $>125$ )

Das Gesamtgranulat GG setzt sich, wie im folgenden Diagramm erkennbar ist, aus Granulaten im Bereich von  $1\text{--}200\ \mu\text{m}$  zusammen (s. Diagramm 4-1, s. Abbildung 4-1).

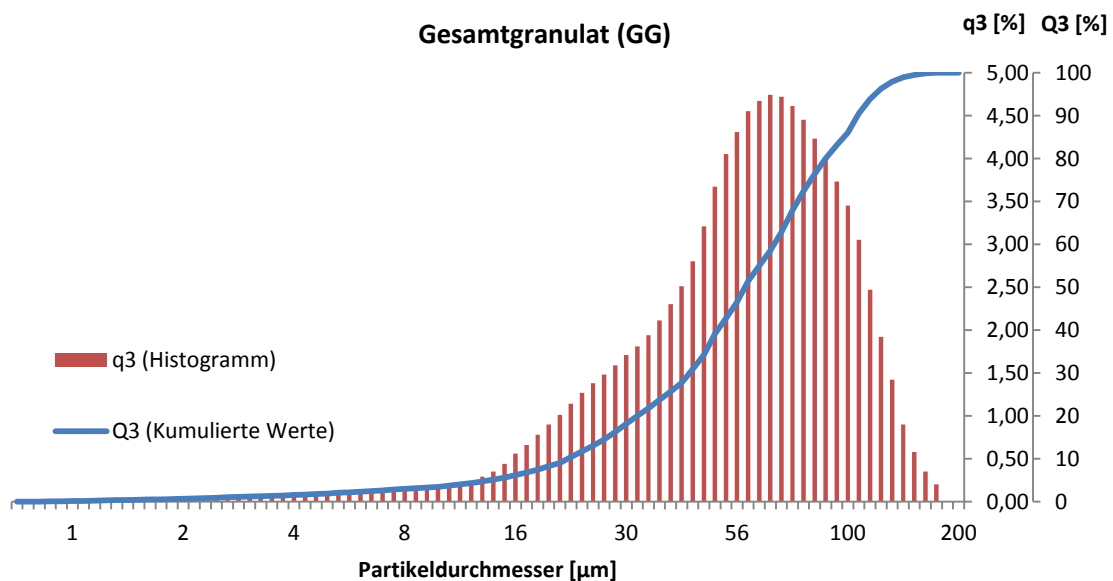


Diagramm 4-1: Partikelgrößenverteilung (PGV) des Gesamtgranulats HA SP 19

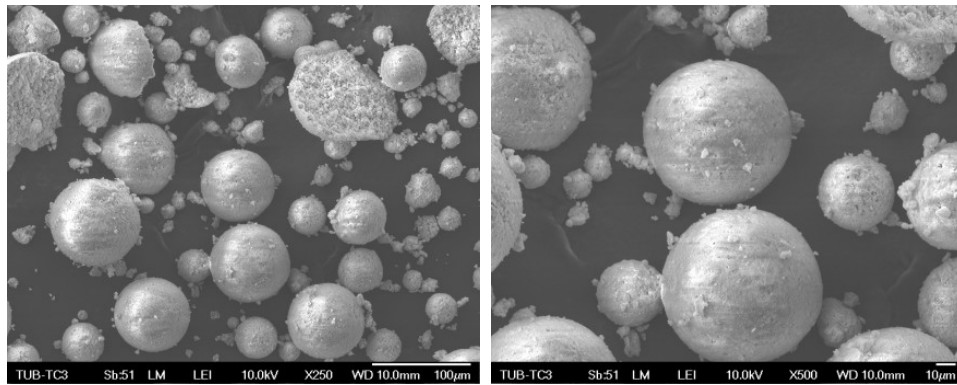


Abbildung 4-1: REM-Aufnahmen des Gesamtgranulats HA SP 19

Die Breite der Partikelgrößenverteilung kann aus den Ergebnissen der Partikelgrößenverteilung abgeleitet werden. Erwartungsgemäß besitzt das Gesamtgranulat die größte Spannweite. Darüber hinaus ist auch bei den drei kleinen Fraktionen <32, 32-45 und 45-63 ein relativ breiter Verlauf erkennbar.

	D <sub>10</sub> [%]	D <sub>50</sub> [%]	D <sub>90</sub> [%]	Spannweite
<32	8.8	20.3	31.0	1.09
32-45	11.4	28.3	43.7	1.14
45-63	15.1	40.2	59.2	1.10
63-80	45.0	63.8	88.3	0.68
80-100	60.0	80.2	108.4	0.60
100-125	72.4	97.7	132.8	0.62
>125	82.9	125.5	178.8	0.76
GG	22.5	58.8	107.4	1.44

Tabelle 4-1: Analyse der Korngrößenverteilung

Die Analyse der Partikelgrößenverteilung mittels Lasergranulometrie bestätigt, was auch auf REM-Aufnahmen feststellbar ist, dass trotz aufwendiger Siebprozedur, sich immer noch feine Granalien in den größeren Fraktionen befinden und sich nicht vollständig in eine Fraktion, gemäß ihrer Partikelgröße, auftrennen lassen. Die weiteren Fraktionen besitzen eine relativ kleine Spannweite und damit enge Partikelgrößenverteilung. Der D<sub>90</sub>-Wert einiger Fraktionen (63-80, 80-100, 100-125) lässt vermuten, dass sich in diesen Partikel mit größeren Durchmessern befinden, als die Maschenweite des jeweiligen Siebes theoretisch erlauben würde. Auch dafür wurde eine Erklärung auf den REM-Aufnahmen gefunden. Erkennbar sind Bruchstücke von Partikeln, welche bei mechanischer Belastung auch während des Siebvorgangs entstanden sein können und durch die Maschenweite des jeweiligen Siebes passen. Während der Partikelgrößenanalyse wird diesen Bruchstücken auf-



grund ihrer rudimentär ausgebildeten Kugelform durch den zugrunde liegenden Rechenalgorithmus des Lasergranulometers ein größerer, eventuell sogar ihr ursprünglicher Durchmesser vor dem Bruch, zugeordnet.

In Diagramm 4-2 ist die enge Partikelgrößenverteilung der Fraktion 100-125 dargestellt.

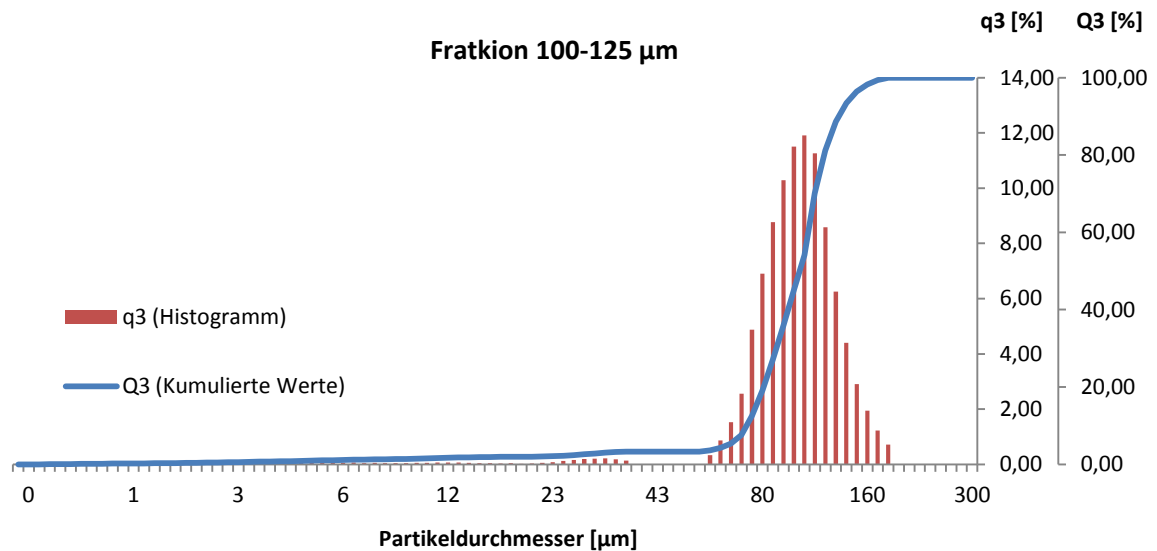


Diagramm 4-2: PGV Fraktion 100-125 µm

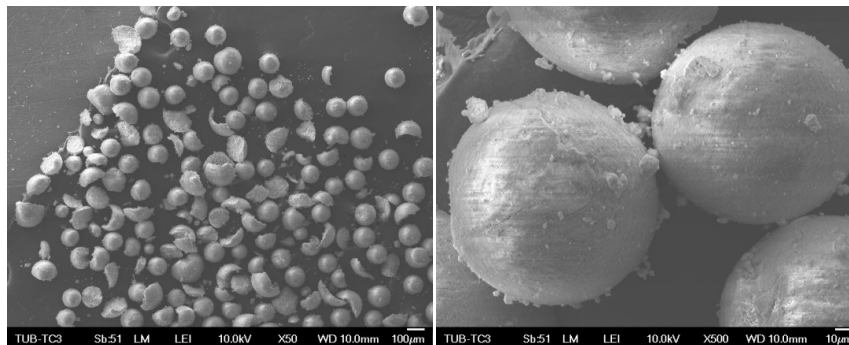


Abbildung 4-2: REM-Aufnahmen der Fraktion 100-125 µm

Die Forderung nach stabileren Implantaten führte zum Ansatz, die mechanische Festigkeit mittels Kombination von Granalien mit verschiedenen Durchmessern zu erhöhen, was eine Erhöhung der Packungsdichte im Baufeld erfordert. Auf Basis theoretischer Betrachtungen zur idealen Kombination von Kugeln unterschiedlicher Durchmesser sollten verschiedene Fraktionen zur Erhöhung der Packungsdichte miteinander kombiniert werden. Nach Kapitel 2.3.2.2 ist eine Kombination von Granulaten mit einem Durchmesser Verhältnis  $R=7$  aufgrund geometrischer Betrachtungen als geeignet anzusehen. Aufgrund der Untersu-

chungen der Partikelgrößenverteilungen würde eine Mischung der größten und kleinsten Fraktion einem solchen Verhältnis am nächsten kommen. Eine Mischung der Fraktionen  $>125$  ( $D_{50}=125,5 \mu\text{m}$ ) und  $<32$  ( $D_{50}=20,3 \mu\text{m}$ ) liefert ein Durchmesser Verhältnis von  $R=6,18$ . Aufgrund der geringen Materialmenge der Fraktion  $<32$  konnte diese jedoch nicht verwendet werden. Stattdessen wurde die nächstgrößere Fraktion 32-45 zur Untersuchung von bimodalen Mischungen herangezogen. Diese Mischung besitzt ein Durchmesser Verhältnis von  $R=4,44$ . Bei einer Kombination idealisierter Fraktionen wird bei einem Volumenanteil von 73 % die höchste Packungsdichte erwartet [82]. Um auch den Einfluss des Volumenanteils zu untersuchen wurden folgende Mischungen hergestellt:

- Fraktion  $>125 \mu\text{m}$  (85 %) + 32-45  $\mu\text{m}$  (15 %); (Bezeichnung:  $>125$ , 15%)
- Fraktion  $>125 \mu\text{m}$  (75 %) + 32-45  $\mu\text{m}$  (25 %); ( $>125$ , 25%)
- Fraktion  $>125 \mu\text{m}$  (65 %) + 32-45  $\mu\text{m}$  (35 %); ( $>125$ , 35%)

Die Partikelgrößenanalyse lieferte für die Mischungen folgende Werte. Die Spannweite ist natürlich gegenüber der Einzelfraktion  $>125$  stark erhöht und nimmt mit steigendem Feinanteil zu.

	$D_{10}$ [%]	$D_{50}$ [%]	$D_{90}$ [%]	Spannweite
$>125$ , 15%	40.2	122.3	173.2	1.09
$>125$ , 25%	36.9	119.9	174.6	1.15
$>125$ , 35%	34.4	118.7	175.1	1.19

Tabelle 4-2: Analyse der Korngrößenverteilung der bimodalen Mischungen

## 4.2 Eignung des Calciumphosphatgranulats für den 3D-Druck

Die Eignung eines Granulats hängt von einem funktionierenden Verfestigungsmechanismus zwischen Granulat und Binder sowie einer ausreichenden Fließfähigkeit des Granulats zur Erzeugung homogener Schichten ab. Der Verfestigungsmechanismus zwischen Granulat und Binder wird durch die Auftrennung in einzelne Fraktionen sowie eine Kombination von Granulaten mit verschiedenen Durchmessern nicht verändert. Lediglich eine Anpassung der einzubringenden Bindermenge könnte infolge des unterschiedlichen Hohlraumanteils im Granulat notwendig sein. Allerdings wird die Fließfähigkeit durch eine Variation der Partikelgröße erheblich beeinflusst. In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen bezüglich Granulat, Granulat-Binder-Interaktion und Auswirkungen auf die 3D-gedruckten Keramiken dargestellt.

### 4.2.1 Untersuchung verschiedener Schichtauftragsmechanismen

Die Ermittlung der Schichtauftragsgüte erfolgte mit den in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Mechanismen.





































	Starre Klinge (SK)	Starre Walze (SW)	Rotierende Walze (RW)
HA (roh)			
<32			
32-45			
45-63			
63-80			
80-100			
100-125			
>125			
GG			
>125, 15%			
>125, 25%			
>125, 35%			

Tabelle 4-3: Qualitative Ergebnisse der Schichtauftragsversuche

Als zusätzliches Material wurde nicht sprühgranuliertes Hydroxylapatit (HA roh) getestet. Dieses sollte die Notwendigkeit des Sprühgranulierungsvorgangs nachweisen. Wie in Tabelle 4-3 ersichtlich ist, konnte das unbehandelte Material mit keinem der getesteten Mechanismen aufgetragen werden. Dies liegt an dem Umstand, dass industriell hergestellte HA eine nicht sphärische Form und Partikeldurchmesser von wenigen Mikrometern besitzt, was eine sehr geringe Fließfähigkeit zur Folge hat. Ein Sprühgranulierungsvorgang ist daher für die Verarbeitung von Granulaten mit diesen Schichtauftragsmechanismen unbedingt erforderlich.

Mit einer starren Klinge sind laut Definition in Kapitel 3.3.3 die Fraktionen <32, 32-45, 45-63 und 63-80 nicht homogen auftragbar. Weiterhin ist ersichtlich, dass mit dieser technisch einfachen Methode sich kein getestetes Granulat in optimaler Weise auftragen lässt. Allerdings kann bereits durch eine einfache Geometrieänderung des Recoatingwerkzeugs, hin zu einer rundlichen Form (Walze), eine Verbesserung erzielt werden. Die Fraktion 63-80 kann damit gemäß definierter Anforderung ausreichend gut, wenn auch nicht optimal, aufgetragen werden.

Eine erhebliche Verbesserung der Schichtauftragsgüte kann mit einer mechanisch angeregten bzw. bewegten Anordnung erreicht werden. Die rotierende Walze, welche sich gegen die Fahrtrichtung dreht, ermöglicht aufgrund ihrer Bewegung und Anregung eine optimale Anordnung der Partikel, was sich in einem sehr homogenen Schichtauftrag zeigt. Lediglich die Fraktionen <32 und 32-45 genügen nicht den Anforderungen. Die Fraktionen ab 63-80 lassen sich sogar in optimaler Weise auftragen.

#### **4.2.2 Schütt- und Rütteldichte**

Die Bestimmung von Schütt- und Rütteldichte erfolgte mit den in Kapitel 3.3.1 dargestellten Methoden. Zu erkennen ist, dass die Schüttdichte mit steigender Partikelgröße und logarithmisch zunimmt (s. Diagramm 4-3).

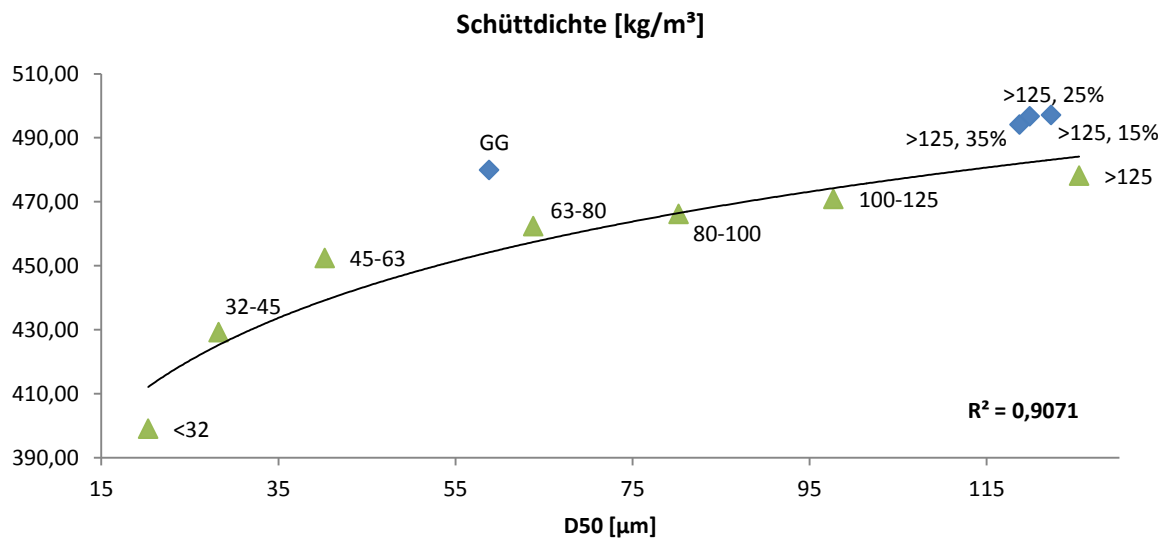


Diagramm 4-3: Schüttdichte mit logarithmischer Abhängigkeit zum Partikeldurchmesser

Das Gesamtgranulat (GG) erreicht eine Schüttdichte von  $480 \text{ kg/m}^3$  und liegt damit über allen untersuchten Einzelfractionen (s. Diagramm 4-4). Dieser hohe Wert resultiert aus einer breiten Korngrößenverteilung und damit ausgewogenen Kombination von kleinen und großen Granalien. Die großen Fraktionen 100-125 und >125 erreichen ähnlich hohe Schüttdichtewerte wie das Gesamtgranulat, allerdings dürften diese durch die hohe Fließfähigkeit (s. Kapitel 4.2.3) dieser Fraktionen zustande kommen. Bedingt durch diese können sich die einzelnen Granalien in optimaler Weise anordnen, wohingegen eine schlechte Fließfähigkeit eher zu Brückenbildung und damit Hohlräumen führt.

Granulat	Schüttdichte [ $\text{kg/m}^3$ ]	Rütteldichte [ $\text{kg/m}^3$ ]
<32	399,1	512,4
32-45	429,3	547,9
45-63	452,5	549,6
63-80	462,5	550,9
80-100	466,3	540,5
100-125	470,9	541,9
>125	478,2	552,2
GG	480,0	599,4
>125, 15%	497,2	602,4
>125, 25%	496,8	604,6
>125, 35%	494,2	599,2

Tabelle 4-4: Ermittelte Schütt- und Rütteldichte

Eine Erhöhung der Schüttdichte wird durch bimodale Mischungen erreicht. Der Feinanteil in der Mischung >125, 15 % führt zu einer Erhöhung der Schüttdichte um ca. 3,6 %. Das zeigt, dass eine bimodale Mischung nicht nur gegenüber den Einzelfractionen, sondern auch gegenüber dem Gesamtgranulat Vorteile in der Anordnung der Partikel ermöglicht und eine Festigkeitssteigerung aufgrund der dichteren Packung erwarten lässt. Allerdings wird durch eine weitere Steigerung des Feinanteils die Schüttdichte nicht weiter erhöht. Vielmehr scheint das Optimum an der Raumausnutzung bei der Mischung >125, 35 % tatsächlich überschritten worden zu sein.

Der Verlauf der Rütteldichte ist weitaus weniger abhängig vom Partikeldurchmesser und über alle Fraktionen, ausgenommen Fraktion <32 und Gesamtgranulat, relativ konstant. Dies bedeutet im Umkehrschluss allerdings, dass das Vermögen zur nochmaligen Verdichtung durch mechanische Anregung abnimmt. Dies bestätigt die im vorigen Absatz getätigte Vermutung, dass Granulate mit großem Partikeldurchmesser bereits aufgrund ihrer guten Fließfähigkeit eine effektivere Raumausnutzung aufweisen als Granulate mit kleineren Durchmessern. Die größten Rütteldichten besitzen das Gesamtgranulat und die Mischungen, was nochmals eine erhebliche Steigerung zur Schüttdichte darstellt (s. Diagramm 4-4).

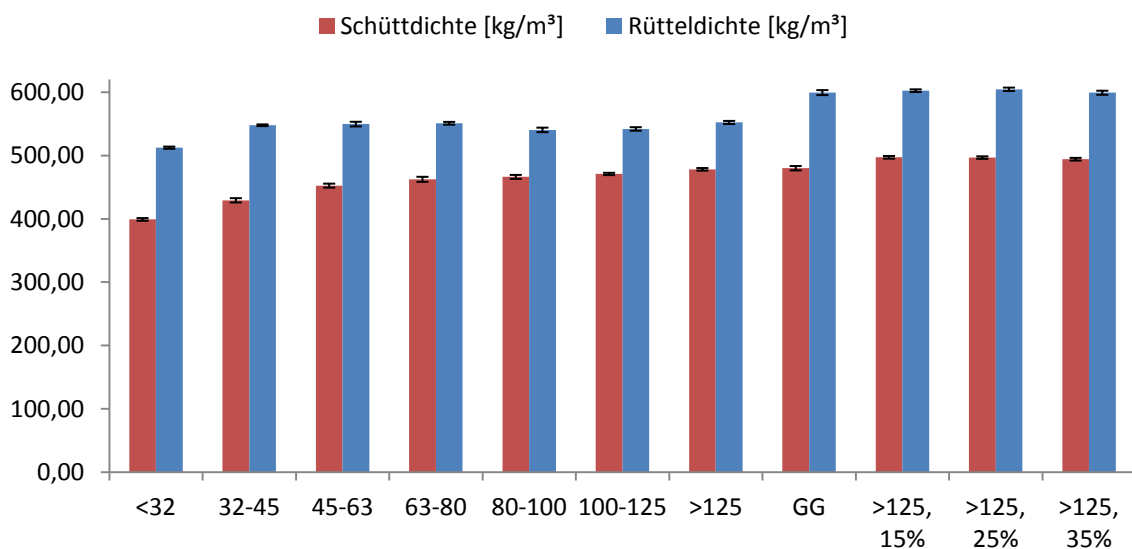


Diagramm 4-4: Schütt- und Rütteldichte der Einzelfractionen, Gesamtgranulat und Mischungen

Die hier gemachten Vermutungen zum Zusammenhang zwischen Schütt-/Rütteldichte und der Fließfähigkeit werden in Kapitel 4.2.3 noch näher beleuchtet.

Die Fraktion <32 besitzt die geringste Schütt- und Rütteldichte. Resultierend aus diesen Ergebnissen ist davon auszugehen, dass 3D-gedruckte Keramiken aus der Fraktion <32 die größte erreichbare Mikroporosität aufweisen, welche sich nicht weiter erhöhen lässt. Die Zugabe von Granalien mit größerem Durchmesser wird zwangsläufig zur Erhöhung der Packungsdichte dieses Gemisches gegenüber der Einzelfraktion <32 führen und damit zu dichter Bauteilen. Umgekehrt stellt sich die Frage, ob durch eine Kombination von Granalien verschiedener Durchmesser eine optimierte Anordnung erreicht werden kann, welche im Vergleich zu den Einzelfraktionen oder sogar zum Gesamtgranulat festere Bauteile ermöglicht. Die Ergebnisse dieser Überlegungen und deren Untersuchung werden in Kapitel 4.3 dargestellt.

### 4.2.3 Ermittlung der Fließfähigkeit

Die Bestimmung der Fließfähigkeit eines granulatförmigen Materials kann zum einen direkt durch Fließfähigkeitsversuche bestimmt werden. Zu diesen Verfahren zählen das Auslaufen eines Granulats aus einem Trichter sowie die Messung des Böschungswinkels des entstehenden Schüttkegels. Zum anderen kann indirekt durch das Auswerten weiterer Granulateigenschaften, wie z.B. der Schütt- und Rütteldichte, auf die Fließfähigkeit geschlossen werden. Die Bestimmung der Kennwerte Hausner Ratio und Carr's Index wird im Folgenden erläutert.

#### 4.2.3.1 Hausner Ratio und Carr's Index

Die Bestimmung des Hausner Ratio und Carr's Index erfolgt über die in Kapitel 3.3.2 dargestellten Beziehungen.

Granulat	HR	CI
32	1,28	22,1
32-45	1,28	21,6
45-63	1,21	17,7
63-80	1,19	16,1
80-100	1,16	13,7
100-125	1,15	13,1

>125	1,15	13,4
GG	1,25	19,9
>125, 15%	1,21	17,5
>125, 25%	1,22	17,8
>125, 35%	1,21	17,5

Tabelle 4-5: Hausner Ratio und Carr's Index der Fraktionen und Mischungen

Das Hausner Ratio der Einzelfraktionen nimmt mit steigendem Partikeldurchmesser ab. Dies resultiert, wie bereits in Kapitel 4.2.2 erwähnt, aus der ohnehin schon relativ effektiven Anordnung der größeren Fraktionen und dadurch geringeren Verdichtung nach mechanischer Anregung. Die Differenz zwischen Schütt- und Rütteldichte lässt im Umkehrschluss ein erhöhtes Fließfähigkeitsvermögen erkennen. Die ermittelten Werte decken sich mit Literaturangaben vergleichbarer Materialien und bestätigen somit die Eignung dieser Methode zur Ermittlung der Fließfähigkeit von Calciumphosphatgranulaten. Der Verlauf des Hausner Ratio unterliegt dabei stark logarithmischer Abhängigkeit zum mittleren Partikeldurchmesser ( $R^2=0,9355$ , s. Diagramm 4-5). Zudem spiegelt der Verlauf des Hausner Ratio den subjektiven Eindruck wieder, welcher im Umgang und Verarbeiten der einzelnen Granulate entsteht.

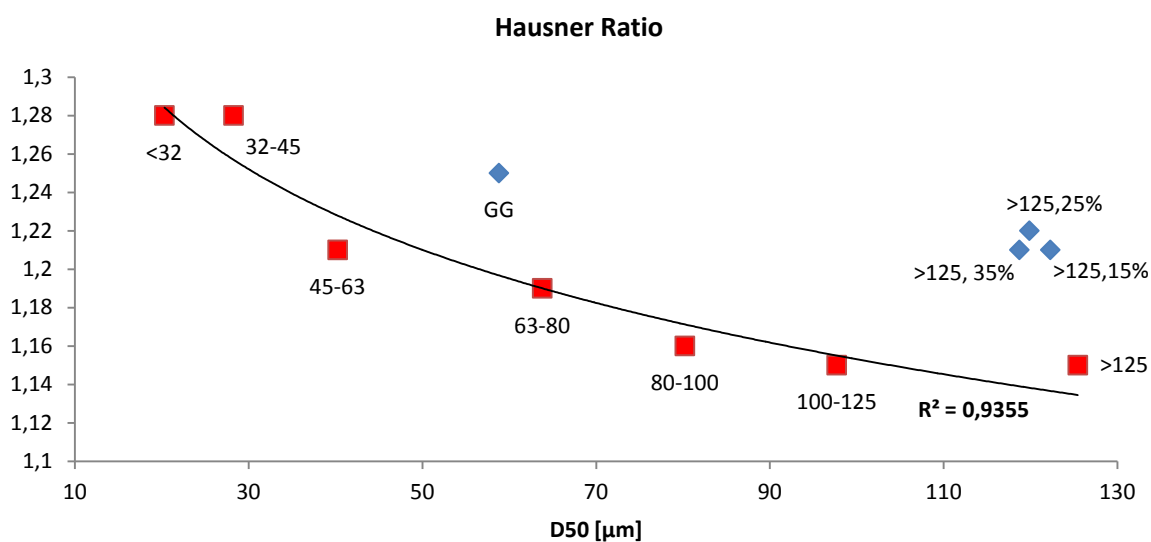


Diagramm 4-5: Hausner Ratio

Carr's Index bestätigt die ermittelten Werte der Fließfähigkeit nach Hausner und liefert eine ähnliche Abhängigkeit ( $R^2=0,9462$ ) zum mittleren Partikeldurchmesser (s. Diagramm 4-6).



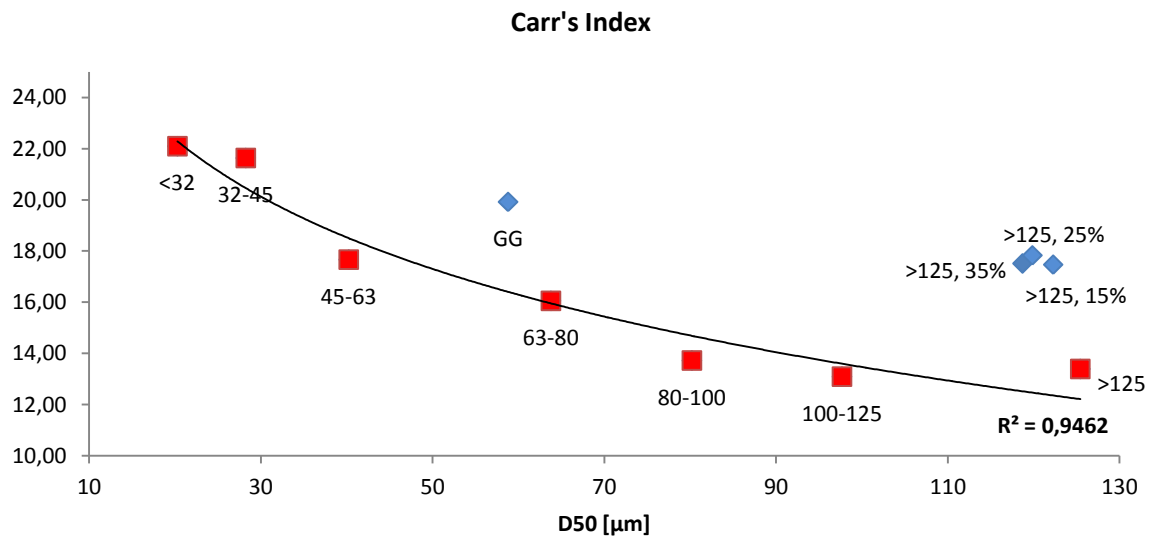


Diagramm 4-6: Carr's Index

Das Gesamtgranulat sowie die Mischungen hingegen verhalten sich konträr zu den aufgezeigten Abhängigkeiten und legen die Vermutung nahe, dass Einzelfractionen mit engen Partikelgrößenverteilungen und Granulatmischungen (wie z.B. das Gesamtgranulat) getrennt voneinander bewertet werden müssen. Die Ergebnisse deuten daraufhin, dass die Breite der Partikelgrößenverteilung von Mischungen und der Einfluss des Feinanteils eine immense Bedeutung auf das Verhalten dieser Materialien haben.

Dieser Feinanteil führt zu einer Erhöhung der Schüttdichte durch die Auffüllung von Hohlräumen innerhalb des Pulverbetts. Dieser Effekt wird durch die mechanische Anregung während der Rütteldichtemessung weiter verstärkt und führt zu einer weitergehenden Optimierung der Partikelanordnung. Dies bedeutet gleichzeitig eine Erhöhung des Hausner Ratio und Carr's Index ohne jedoch zu einer Verschlechterung der Fließeigenschaften zu führen, welche in den Versuchen zum Schichtauftrag untersucht wurden.

Die Bestimmung der Fließfähigkeit soll die Einschätzung der Eignung von Granulaten zum homogenen Schichtauftrag mit verschiedenen Partikeldurchmessern ermöglichen. Dazu wird bei dieser und auch den folgenden Messmethoden der Bezug zum notwendigen Schichtauftragsmechanismus hergestellt.

Auf Basis des Hausner Ratio und Carr's Index können nun Referenzwerte zur Festlegung des benötigten Schichtauftrags angegeben werden (s. Tabelle 4-6).

	Starre Klinge	Starre Walze	Rotierende Walze
HR	1,16	1,19	1,21
CI	13,73	16,06	17,67

Tabelle 4-6: Referenzwerte für Hausner Ratio und Carr's Index für verschiedene Schichtauftragsmechanismen (Einzelfractionen)

Die Bestimmung eines passenden Schichtauftragsmechanismus für Gesamtgranulat und Granulatmischungen einzig und allein auf Basis von HR und CI ist nicht sinnvoll. Die Granulatmischungen können zwar mit jedem der getesteten Verfahren ausreichend gut aufgetragen werden, allerdings steigen HR und CI im Vergleich zu den Einzelfractionen sehr stark an. Zudem sind die Differenzen der Ergebnisse von HR und CI trotz erheblicher Unterschiede von Schütt- und Rütteldichte relativ gering. Die Breite der Partikelgrößenverteilung könnte als Hilfe bei der Abschätzung des Fließvermögens herangezogen werden.

#### 4.2.3.2 Böschungswinkel

Der Verlauf des Böschungswinkels (BW) der unterschiedlichen Granulate ähnelt den Ergebnissen von HR, CI und Trichterauslaufdurchmesser (s. Diagramm 4-7). Unterschiedliches Verhalten von Einzelfractionen und Gesamtgranulat/Mischungen erfordert jedoch wiederum eine gesonderte Auswertung. Dieser Umstand resultiert, wie auch bei den Tests zuvor, aus der Tatsache, dass ein Auftragen des Gesamtgranulats bzw. einer Mischung mit einem bestimmten Mechanismus nicht gleichbedeutend ist mit einem erfolgreichen Auftragen einer Einzelfraction, welche denselben Böschungswinkel besitzt. Der Böschungswinkel der Einzelfractionen nimmt mit größer werdenden Partikeln ab und verhält sich in logarithmischer Abhängigkeit zum mittleren Durchmesser ( $R^2=0.9788$ ). Böschungswinkel von Gesamtgranulat und Mischungen steigen mit größer werdendem Feinanteil ohne jedoch Auftragsvermögen zu verlieren oder gar einen höherwertigen Schichtauftragsmechanismus zu verlangen. Den größten Böschungswinkel aller Granulate mit breiter Partikelgrößenverteilung besitzt das Gesamtgranulat (s. Diagramm 4-8).

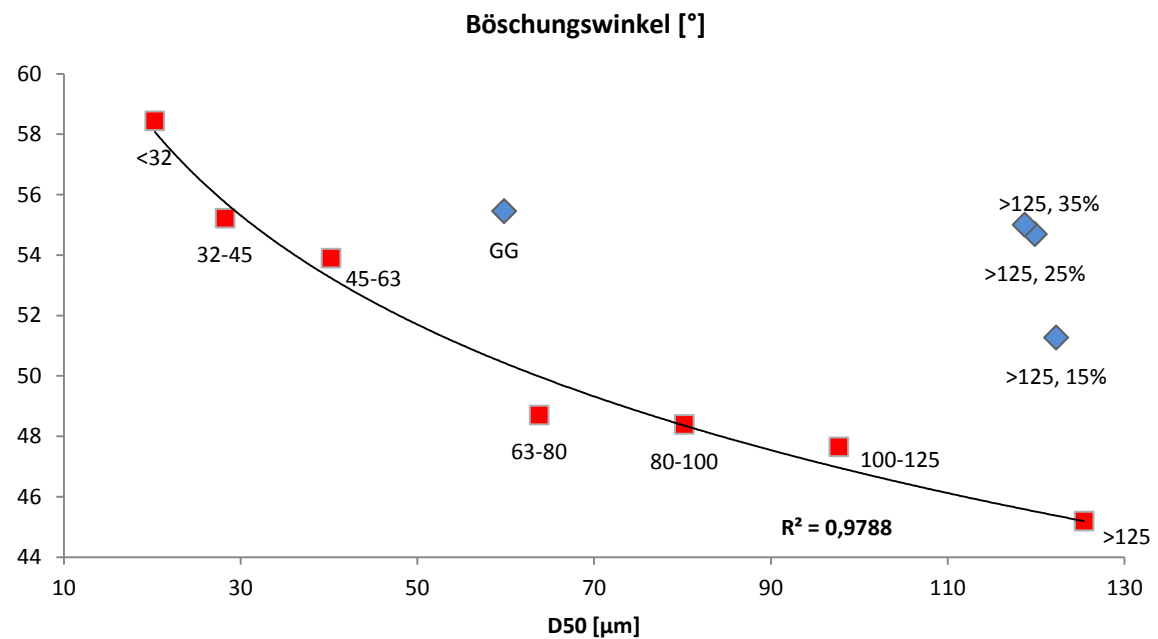


Diagramm 4-7: Böschungswinkel

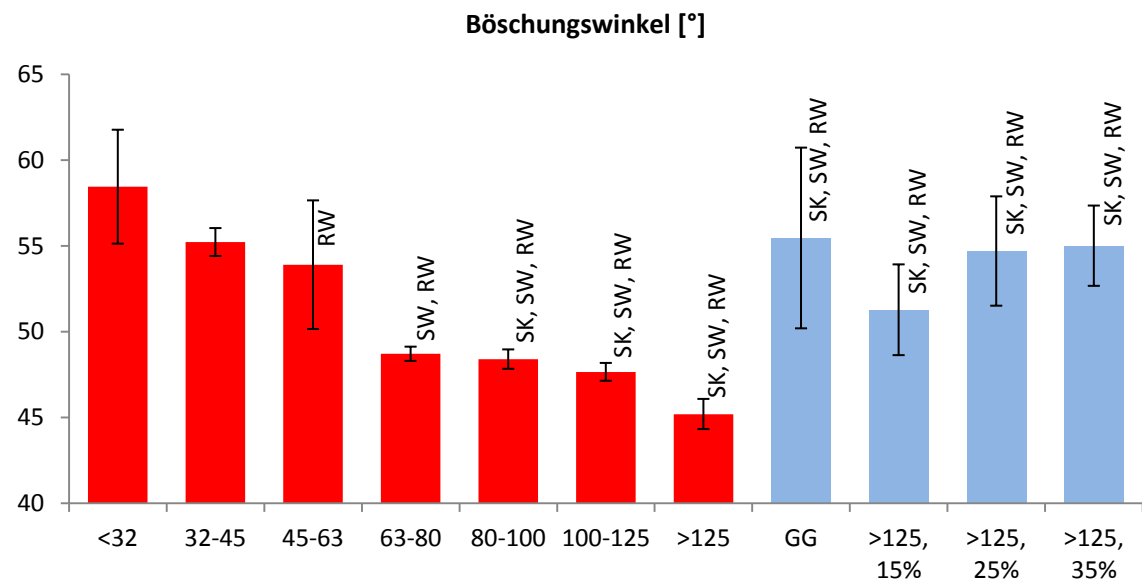


Diagramm 4-8: Böschungswinkel und Auftragsmechanismus

Zur Bestimmung eines nutzbaren Auftragsmechanismus kann für jede Einzelfraktion ein maximaler Böschungswinkel angegeben werden. Die Werte für die Mechanismen Starre Klinge und Starre Walze liegen relativ eng beieinander, was durch die Ähnlichkeit des Schichtauftragsmechanismus zu erklären ist. Die beiden Mechanismen unterscheiden sich lediglich in der Geometrie der abstreifenden Einheit voneinander.

	Starre Klinge	Starre Walze	Rotierende Walze
BW [°]	48,4	48,7	53,9

Tabelle 4-3: Referenzwerte für Böschungswinkel für verschiedene Schichtauftragsmechanismen (Einzelfractionen)

#### 4.2.3.3 Trichterdurchmesser und Ausflussrate

Wie erwartet, nimmt der kleinstmögliche Trichterdurchmesser, welcher einen gleichmäßigen Ausfluss eines Granulats erlaubt, mit steigendem Partikeldurchmesser ab. Bei den Einzelfractionen ist eine logarithmische Abhängigkeit zum mittleren Partikeldurchmesser  $D_{50}$  ( $R^2=0.9749$ ) erkennbar (s. Diagramm 4-9). Die Granulate mit breiter Verteilung entziehen sich dieser Abhängigkeit gänzlich.

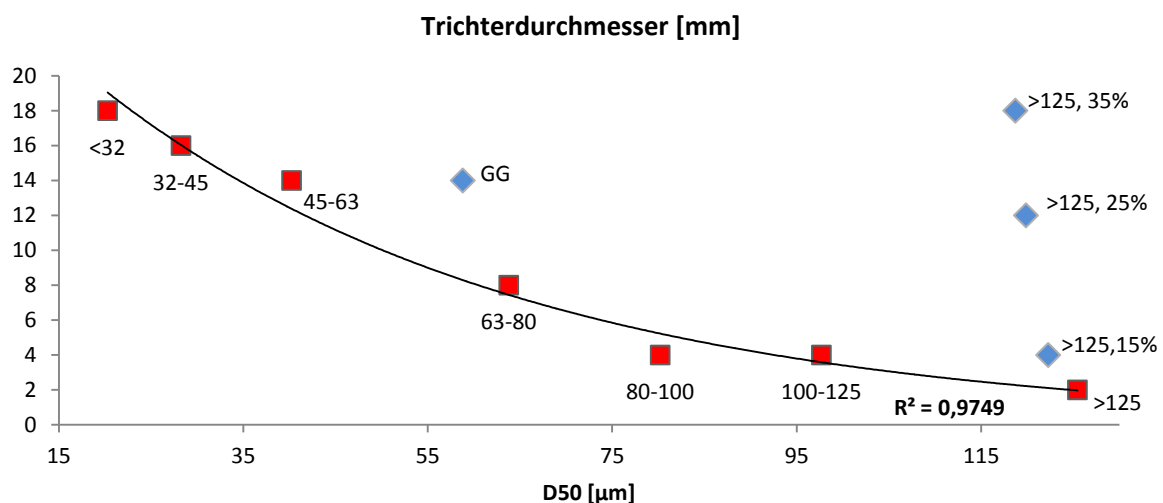


Diagramm 4-9: Trichterdurchmesser

So ist beispielsweise laut Auftragsversuchen die Einzelfraction 63-80 nicht mit einer starren Klinge auftragbar, obwohl der Trichterauslaufdurchmesser gleich oder sogar kleiner als der des Gesamtgranulats bzw. der Mischungen ist. Daraus lässt sich ableiten, dass die Messung der Trichterauslaufdurchmesser nur klare Aussagen bezüglich der Fließfähigkeit liefert, wenn die untersuchten Granulate gleiche Charakteristiken, wie z.B. Spannweite, in ihrer Partikelgrößenverteilung aufweisen. Wie auch bei der Auswertung der Fließfähigkeit mittels HR und CI erfolgt die Auswertung des notwendigen Trichterauslaufdurchmessers von Einzelfractionen und Granulatmischungen daher getrennt voneinander (s. Diagramm 4-10).

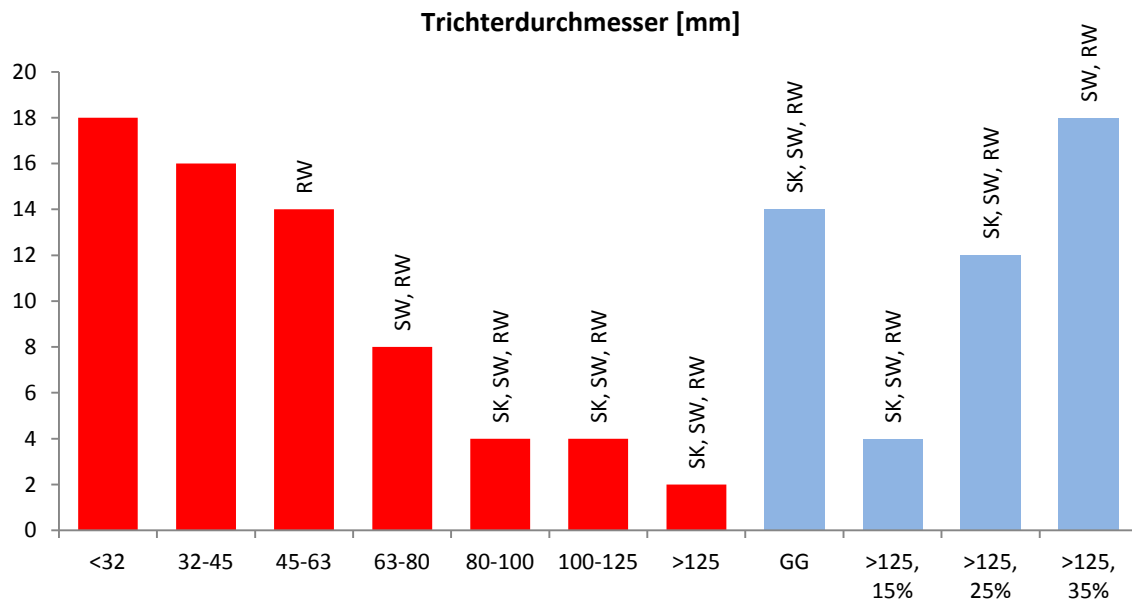


Diagramm 4-10: Trichterdurchmesser und Auftragsmechanismus

Für die Einzelfractionen kann ein Bezug zu den getesteten Schichtauftragsmechanismen hergestellt werden. Dabei besitzen die Fractionen <32 und 32-45, welche nicht mit ausreichender Güte aufgetragen werden konnten, den größten notwendigen Durchmesser. Ausreichende Schichtauftragsgüte einer Einzelfraction wird mit der rotierenden Walze bereits ab einem Trichterdurchmesser von 14 mm (45-63) erreicht. Das Auftragen von Granulat mit der starren Walze ist ab einem Durchmesser von 8 mm (63-80) möglich. Die starre Klinge kann nur bei Granulaten angewendet werden, welche einen Trichterauslaufdurchmesser von maximal 4 mm aufweisen (80-100, 100-125, >125).

Obwohl das Gesamtgranulat und die Mischungen mit allen Mechanismen (bis auf >125, 35%) verarbeitbar sind, variieren die Trichterauslaufdurchmesser von 4 mm (GG) über 12 mm (>125, 15%), 14 mm (>125, 25%) bis hin zu 18 mm (>125, 35%). Der notwendige Durchmesser nimmt also mit steigendem Feinanteil zu, ohne dass die Mischungen allzu sehr an Fließfähigkeit einbüßen und der Einsatz eines anderen Schichtauftragsmechanismus notwendig wird. Es lässt sich daher festhalten, dass eine Aussage über das Schichtauftragsvermögen von Granulaten einzig und allein auf Basis des Partikeldurchmessers nicht möglich ist. Wissen über die Charakteristik der Partikelgrößenverteilung ist ebenfalls notwendig.

Die Bestimmung der Ausflussrate wurde für alle Granulate mit einem maximalen Trichterdurchmesser von 8 mm durchgeführt. Die Messung der Einzelfractionen liefert ähnliche Ergebnisse wie die Fließfähigkeitsuntersuchungen zuvor. Wie im Verlauf zu erkennen ist, steigt die Durchflussrate mit zunehmendem Partikeldurchmesser. Die Zugabe feiner Partikel (32-45) zur Fraktion >125 beeinflusst die Fließfähigkeit mit negativer Tendenz (s. Diagramm 4-11). Es kann jedoch nicht ermittelt werden, ob Granulate mit breiter Partikelgrößenverteilung (GG, Mischungen) ähnliche Ergebnisse zur Fließfähigkeit liefern wie die Tests zu HR, CI, Böschungswinkel und Trichterdurchmesser.

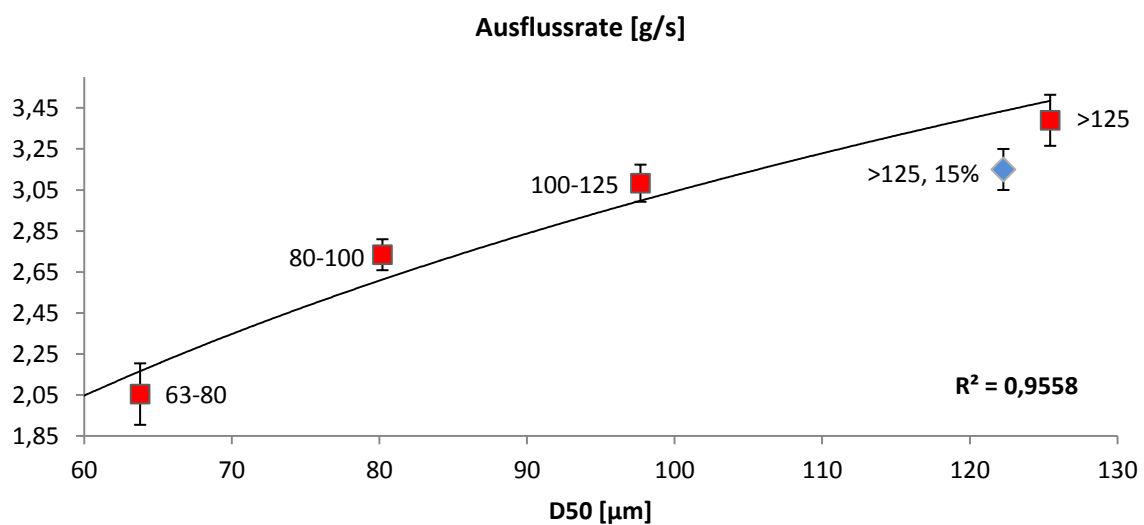


Diagramm 4-11: Ausflussrate der getesteten Granulate

Aufgrund der guten Fließfähigkeit können beinahe sämtliche getesteten Granulate mit allen Auftragsmechanismen verarbeitet werden. Daher kann nur für den Auftragsmechanismus der starren Klinge eine Mindestfließrate (g/s) spezifiziert werden.

#### 4.2.4 Optimierung des Bindereintrags

##### 4.2.4.1 Theoretische Betrachtungen

Ein optimales Verhältnis aus Pulver- und Bindermenge ist dann gegeben, wenn mit der geringsten Flüssigkeitszugabe die höchstmögliche Grünstabilität erreicht wird. Laut Tabelle 2-4 sind bereits bei einem Sättigungsgrad zwischen  $0,01 > S > 0,3$  Kapillarbrücken vorhanden. Allerdings muss untersucht werden, ob mit diesem Bindereintrag bereits eine ausreichende mechanische Grünteilfestigkeit erreicht wird. Ab einem Sättigungsgrad von

$S > 0,8$  sind bereits fast alle Zwischenräume gefüllt. Bei einem noch höheren Bindereintrag könnte die Stabilität des Granulat-Binder-Gemisches nicht mehr ausreichend sein, was zur Forminstabilität führt. Darüber hinaus könnte die Trocknungszeit der Grünteile im Baufeld unnötig verlängert werden. Der optimale Sättigungsgrad sollte sich daher im Bereich von  $0,3 < S < 0,8$  befinden. Der Sättigungsgrad selbst hängt jedoch wiederum stark von der Packungsdichte bzw. der Porosität der Granalien im Druckbett ab. Daher gilt es zu klären, wie groß die optimale Bindermenge zur Herstellung von 3D-gedruckten Keramiken ist und wie stark der Einfluss der unterschiedlichen Packungsdichten der untersuchten Fraktionen und Mischungen ist. Ein starker Einfluss hätte eine Anpassung der Bindermenge an das jeweilig genutzte Granulat zur Folge.

Der verwendete Druckkopf ist in der Lage, Tropfen von 4–15  $\mu\text{g}$  zu emittieren. Druckzylinder (Form und Größe s. Kapitel 3.3.4) zur Ermittlung der mechanischen Festigkeit wurden daher mit steigendem Bindereintrag innerhalb des angegebenen Bereiches aus dem Gesamtgranulat hergestellt. Zudem wurde untersucht, ob es in Folge des steigenden Bindereintrags zu geometrischen Ungenauigkeiten oder sonstigen Qualitätsunterschieden kommt.

Der theoretisch berechnete Sättigungsgrad  $S$  des Granulats in Abhängigkeit der Binderflüssigkeit besitzt aufgrund der dargestellten Zusammenhänge lineare Verläufe (s. Diagramm 4-12). Dargestellt sind die beiden Verläufe der Fraktion <32 und der Mischung >125, 15%, da diese das Minimum bzw. Maximum der erreichbaren Packungsdichte aller getesteten Granulate darstellen. Die Packungsdichte bzw. Porosität der Granulate im Pulverbett wurde mithilfe der Ergebnisse der Rütteldichtemessung und Dichte von reinem Hydroxylapatit angenommen. Wie zu erkennen ist, liegt der Übergangsbereich bei etwa 4–11  $\mu\text{g}/\text{Voxel}$ . Darüber hinaus wird deutlich, dass die sich aufgrund der unterschiedlichen Packungsdichten der untersuchten Granulate ergebende Differenz von knapp 4 % verhältnismäßig klein ist. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass die Optimierung der Bindermenge nicht für jede Fraktion oder jedes Granulat durchgeführt werden muss. Aufgrund der Breite des ermittelten Bindereintrags und sich damit ergebender Robustheit gegenüber Schwankungen bei Änderung der Bindermenge ist es ausreichend, nur ein Granulat experimentell zu untersuchen.

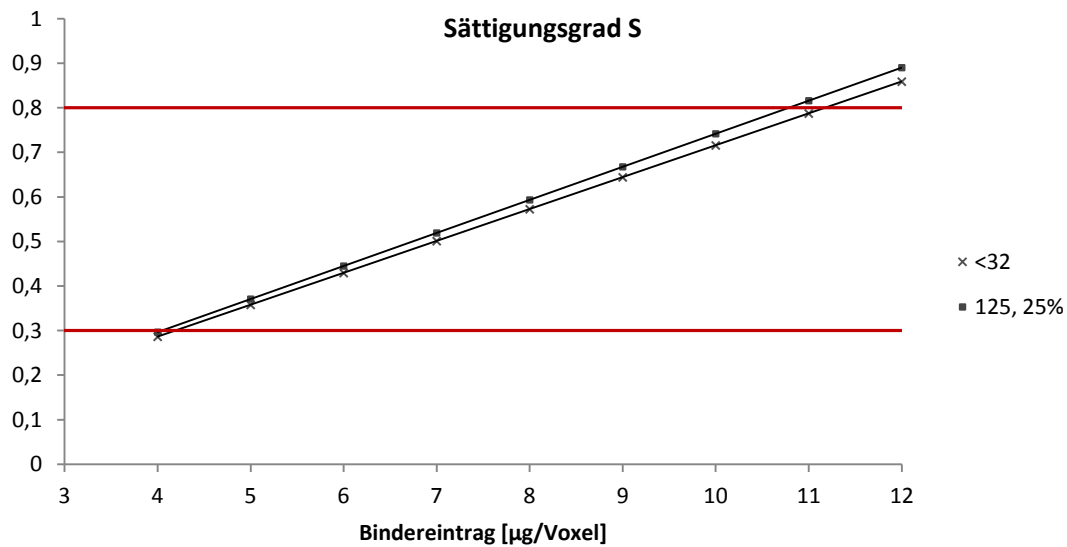


Diagramm 4-12: Theoretischer Sättigungsgrad S in Abhängigkeit der eingebrachten Binderflüssigkeit

Die experimentelle Untersuchung des optimalen Bindereintrags wurde mit den Probekörpern zur mechanischen Festigkeitsuntersuchung durchgeführt. Der Bindereintrag wurde im Bereich von 4-15 µg (4, 6, 8, 10, 12, 13,5, 15 µg) variiert. Aus Validierungszwecken wurden auch diejenigen Bindermengen getestet, welche laut voriger theoretischer Betrachtung zu Ergebnissen außerhalb des Übergangsbereiches führen werden.

#### 4.2.4.2 Experimentelle Untersuchungen

Probekörper, welche mit 4 µg und 6 µg Bindereintrag/Voxel hergestellt wurden, konnten aufgrund zu geringer mechanischer Grünteilfestigkeit nicht aus dem Bauraum entnommen werden und fielen bei dem Versuch, diese freizulegen, auseinander (s. Abbildung 4-4).





Abbildung 4-4: Zerfallener Probekörper infolge zu geringer Grünteilfestigkeit

Die Herstellung der Probekörper mit  $15 \mu\text{g}$  Bindermasse/Voxel wurde während des Bauvorgangs aufgrund der Sättigung des Granulats, was sich durch einen deutlich erkennbaren Flüssigkeitsfilm im Baufeld äußerte, abgebrochen (s. Abbildung 4-5).

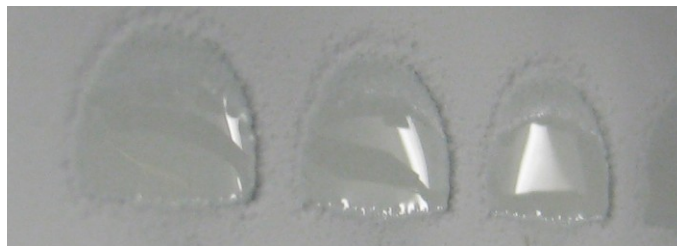


Abbildung 4-5: Flüssigkeitsfilm auf dem benetzten Granulat

Die Proben, welche mit Bindermengen von  $13,5$  und  $15 \mu\text{g}$ /Voxel hergestellt wurden, zeigten nach dem Trocknungsprozess zudem deutliche Abgrenzungen zum benachbarten unbenetzten Granulat (s. Abbildung 4-6).

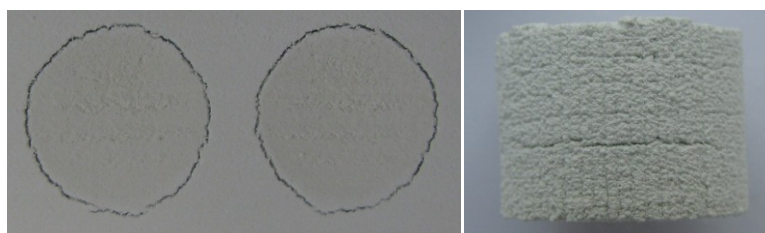


Abbildung 4-6: Links: Abgrenzung der Probekörper zum unbenetzten Granulat, Rechts: Rissbildung bei hohem Bindereintrag

Die hergestellten Proben zeigten ab einem Bindereintrag von  $10 \mu\text{g}$ /Voxel vereinzelt Risse auf. Diese entstehen aufgrund des hohen Bindereintrags infolge von Trocknungseffekten. Für gewöhnlich treten diese Erscheinungen vor allem bei den ersten gedruckten Schichten auf. Dieser als Curling bezeichnet Effekt tritt immer dann auf, wenn es zum Aufwölben der

unteren Schichten aufgrund von Trocknung und daraus resultierendem Schwund der aktuellen Schicht kommt.

Die wichtigste Probeneigenschaft während dieser Untersuchung ist die Grünteilfestigkeit. Es zeigte sich, dass mit steigendem Bindereintrag die mechanische Festigkeit erwartungsgemäß zunimmt, was mit dem erhöhten organischen Anteil zu erklären ist. Gleichmaßen wurde ein Anstieg bei der notwendigen Trocknungszeit registriert. Benötigten die Proben mit 8 und 10  $\mu\text{g}/\text{Voxel}$  lediglich 18 h Trocknungszeit, so waren die Proben mit 12  $\mu\text{g}/\text{Voxel}$  deutlich feuchter und benötigten nach einer Trocknungszeit von mindestens 24 h im Bau- feld noch zusätzliche 6-12 h an freier Umgebung. Dies zeigt, dass die Optimierung der eingebrachten Bindermenge nicht nur aus Festigkeitsgründen, sondern auch vom Stand- punkt des Maschinendurchsatzes betrachtet werden muss (s. Diagramm 4-13).

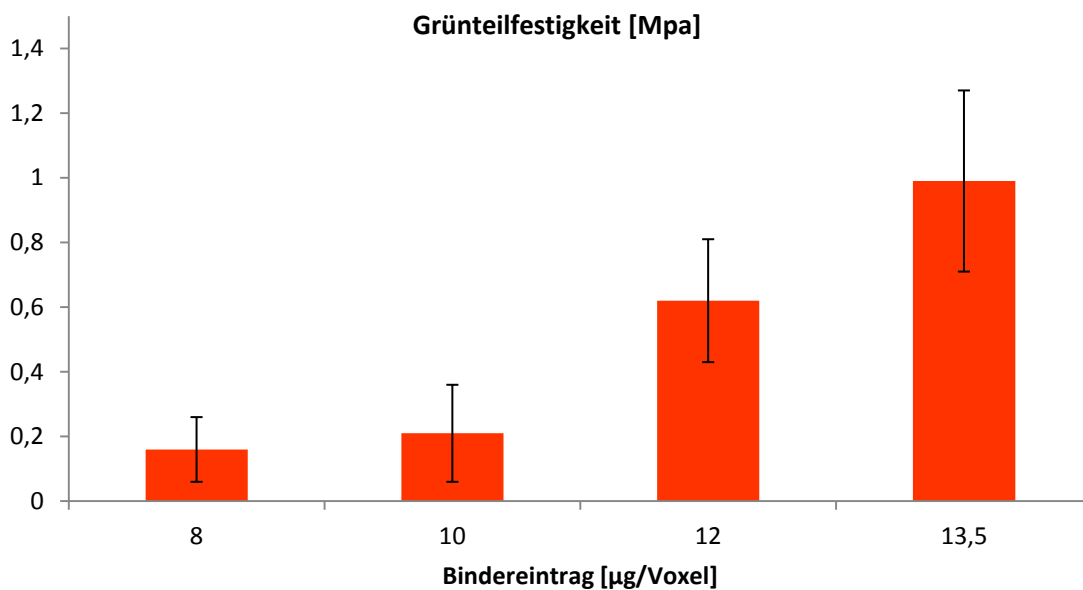


Diagramm 4-13: Abhängigkeit der Grünteilfestigkeit von Probenkörpern mit unterschiedlichem Bindergehalt

Die Bauteile, welche mit 8  $\mu\text{g}/\text{Voxel}$  hergestellt wurden, konnten zwar aus dem Bau- feld entnommen und den Druckprüfungen unterzogen werden, mussten allerdings sehr vorsich- tig behandelt werden. Bei komplexen Bauteilen und feinen Strukturen könnte diese Festig- keit nicht ausreichend sein und eine Zerstörung der Probekörper während der Entnahme zur Folge haben. Daher müsste der Bindereintrag eher höher gewählt werden, was aller- dings wiederum zu einer längeren Trocknungszeit führt. Zudem führt ein größerer Binder-

eintrag von 10  $\mu\text{g}/\text{Voxel}$  zu mehr Rissbildung im Grünteil und einer insgesamt schlechteren Qualität und Geometrietreue.

Daraus folgend muss der Bindereintrag in einem Kompromiss aus Grünteilfestigkeit und Trocknungszeit sowie Beurteilung verschiedener Anforderungen wie Bauteilfeinheit, erforderlicher Qualität und Geometrietreue gewählt werden. Aus den dargelegten Gründen wird empfohlen, den Bindereintrag zwischen 8 und 9  $\mu\text{g}/\text{Voxel}$  zu wählen. Dies entspricht einer mechanischen Festigkeit von 0,15 MPa und erlaubt ein sicheres Entpacken und Post-Processing. Dieser Bindereintrag würde zudem einen gewissen Abstand zum Brücken- und Kapillarbereich bieten und den Prozess robust gegenüber Schwankungen der Bindermenge machen, welche beispielsweise durch Alterung des Druckkopfes oder Viskositätsänderungen des Binders verursacht werden können.

Änderungen der rheologischen Eigenschaften des Binders wurden durch die Messung der Viskosität nachgewiesen. Binder, welche 8 Tage alt war, besitzt mit 8,7 mPs eine doppelt so hohe Viskosität wie im frisch hergestellten Zustand ( $\eta=4,71\text{mPs}$ ). Zudem zeigen sich bei einer gewissen Anzahl von Öffnungsvorgängen des Druckkopfes Änderungen der Masse emittierter Tropfen. Diese Masseänderungen resultieren aus Verschmutzungen und damit kleiner werdenden Hüben. Aufgrund der Veränderung des Binders und eines nicht genau bestimmbaren Einflusses der Druckkopfalterung auf den Tropfen kann die Einstellung der eingebrachten Bindermenge nicht über die Druckkopföffnungszeit mittels einmaliger Kennlinienaufnahme von Druckkopföffnungszeit und Tropfengröße realisiert werden. Es ist notwendig, den Druckkopf vor jedem Bauvorgang per Massenmessung auf die gewünschte Bindermenge zu justieren und so an den aktuellen Zustand von Binder und Druckkopf anzupassen.

### 4.3 Einfluss der Partikelgröße auf 3D-gedruckte Knochenersatzimplantate

Im Rahmen der wissenschaftlichen Tätigkeit konnte am Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik eine robuste Prozesskette zur Herstellung von 3D-gedruckten Keramiken etabliert werden. Nach Aufbau des 3D-Druckers und Einrichtung der Datenkette konnte eine Vielzahl von Bauteilen für unterschiedliche Zwecke hergestellt werden. So wurden beispielsweise im Rahmen einer Tierstudie die in der folgenden Abbildung dargestellten Bauteile hergestellt und in Ratten implantiert (s. Abbildung 4-7). Dabei wurde untersucht, wie groß das Vermögen für intramuskuläres Knochenwachstum bei synthetischen Calciumphosphat-Scaffolds ist [109].

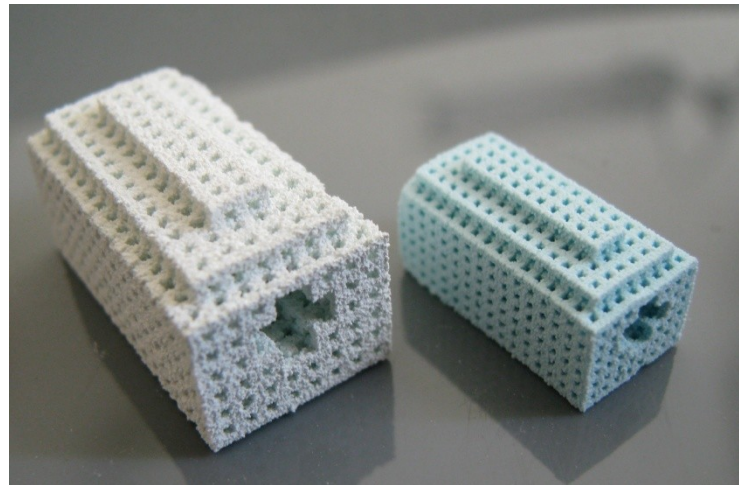


Abbildung 4-7: Scaffold für Tierversuch mit zentralem Versorgungskanal - Grünling (links), gesintert (rechts), Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik, Universität Rostock

Generativ gefertigte Scaffolds mit interkonnektierendem Kanalnetzwerk sind aufgrund der schichtweisen Herstellung in allen möglichen Variationen denkbar (s. Abbildung 4-8).

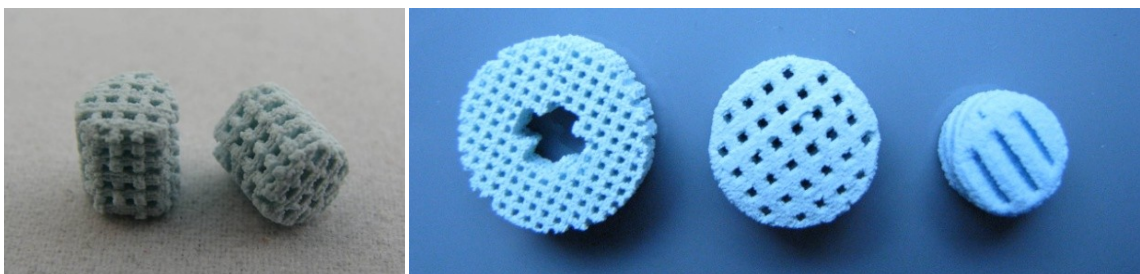


Abbildung 4-8: Verschiedene Scaffolddesigns

Probekörper mit einer geforderten Makroporosität von 300-700  $\mu\text{m}$  können mit dem experimentellen 3D-Drucker problemlos hergestellt werden (s. Abbildung 4-9).

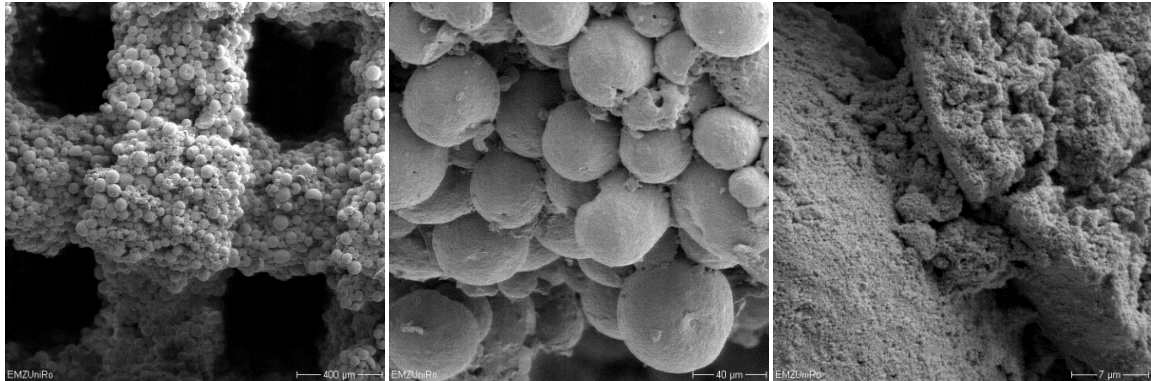


Abbildung 4-9: REM-Aufnahmen: Makroporosität im Schnitt (links), Versinterte Granalien (Mitte), Verklebtes HA-Granulat eines Grünteils (rechts)

Darüber hinaus wurde eine Vielzahl von Bauteilen zu allgemeinen Evaluierung von Qualität, Genauigkeit und Festigkeit gefertigt (s. Abbildung 4-10).



Abbildung 4-10: Benchmarkbauteil zur Bewertung der darstellbaren Steg- und Spaltbreite

Zur Charakterisierung der Bauteileigenschaften Porosität und Druckfestigkeit wurden folgende Probekörper hergestellt. Die Druckzylinder besitzen einen Durchmesser von 9,6 mm und eine Höhe von 14,1 mm, was einem normgerechten Aspektverhältnis für Druckfestigkeitsuntersuchungen von 1,47 entspricht. Die Probekörper für die Porositätsbestimmung



hatten einen Durchmesser von 7,5mm (gesintert) und eine Höhe von 5 mm (s. Abbildung 4-11).

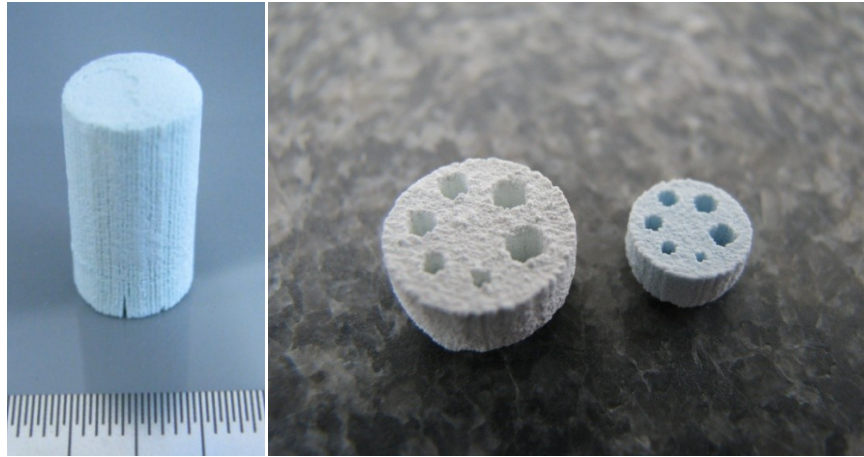


Abbildung 4-11: Probekörper für Druckfestigkeitsuntersuchungen (links) und Porositätsmessung (rechts)

Pro Fraktion und Mischung wurden jeweils fünf Probekörper hergestellt. Für die Fraktion <32 stand allerdings nur so viel Material zur Verfügung, dass lediglich die Proben für die Porositätsmessung gefertigt werden konnten. Die Ergebnisse zur Charakterisierung von Porosität und Druckfestigkeit zeigen erhebliche Abhängigkeiten vom verwendeten Granulat und damit der Partikelgröße (s. Diagramm 4-14).

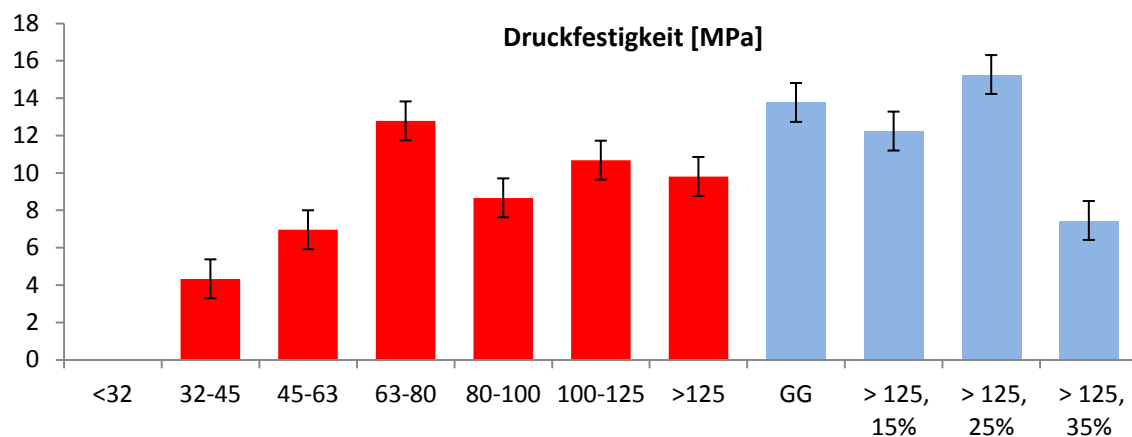


Diagramm 4-14: Ergebnisse der Druckfestigkeitsmessungen

Die Auswertung der Druckfestigkeitsuntersuchungen zeigt, dass die Probekörper, welche aus dem Gesamtgranulat hergestellt wurden, mit 13,7 MPa eine höhere Festigkeit aufweisen als die Probekörper der Einzelfractionen. Die Ausnutzung einer breiten Partikelgrößenverteilung führt zu einer hohen Packungsdichte und damit hoher Festigkeit. Mit kleiner

werdendem Partikeldurchmesser nimmt die Festigkeit ab, mit Ausnahme der Fraktion 63-80. Erstaunlicherweise zeigt diese eine ähnlich hohe Druckfestigkeit wie das Gesamtgranulat. Die Druckfestigkeit der kleineren Fraktionen (32-45, 45-63, 63-80) zeigen eine steigende Tendenz. Die drei darauffolgenden Fraktionen (80-100, 100-125, >125) pendeln sich auf einem konstanten Niveau unterhalb der Druckfestigkeit der Fraktion 63-80 ein.

Festigkeitssteigernd erweist sich die Zugabe eines Feianteils mit kleinerem Partikeldurchmesser. Im Vergleich zur Festigkeit der Fraktion >125 zeigt sich bereits bei einer Zugabe von 15 % (32-45) eine Festigkeitssteigerung von knapp 25 %. Mit der Zugabe von 25 % übersteigt die Festigkeit die der Fraktion >125 um 55 % und sogar die des Gesamtgranulats um 11 %. Ein noch höherer Feinanteil (>125, 35 %) lässt diese Festigkeit allerdings wieder stark abfallen.

Es kann gezeigt werden, dass eine unter Aspekten der idealen Raumausnutzung optimierte bimodale Verteilung Vorteile gegenüber breiten Korngrößenverteilungen bietet und die Möglichkeit zur Herstellung von Knochenersatzimplantaten mit höherer Festigkeit gegeben ist (s. Diagramm 4-15).

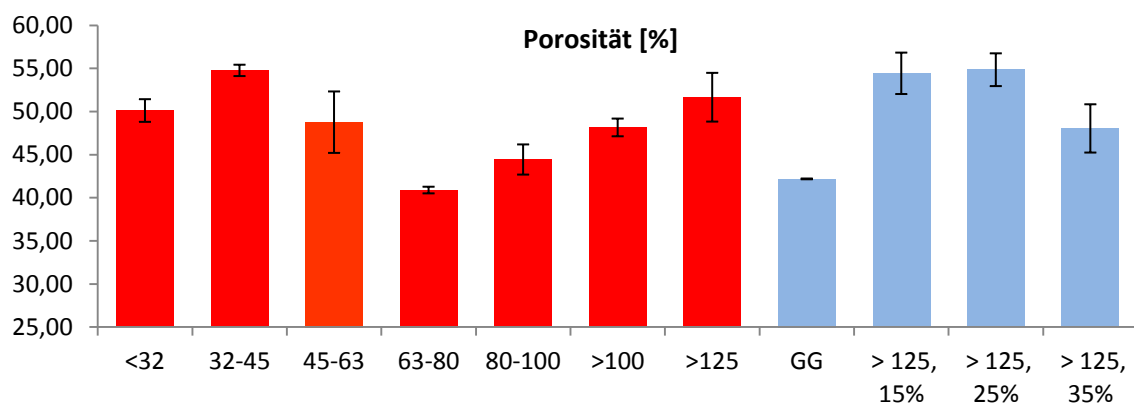


Diagramm 4-15: Ergebnisse der Porositätsmessungen

Wie zu erkennen ist, lassen sich aus der Fraktion 63-80 und dem Gesamtgranulat die dichtesten Probekörper aller vor den Mischungsversuchen zur Verfügung stehenden Materialien herstellen und liefern somit eine Erklärung für die hohe festgestellte mechanische Festigkeit.

Die Beschaffenheit und Porosität der verschiedenen Bauteile lassen sich auch optisch mittels REM-Aufnahmen bestätigen. Ein Bauteil der Fraktion 63-80 besitzt eine relativ geschlossene Oberfläche (s. Abbildung 4-12 links). Dagegen zeigt eine Aufnahme eines Bauteils der Fraktion >125 eine sehr poröse Struktur (s. Abbildung 4-12 rechts).

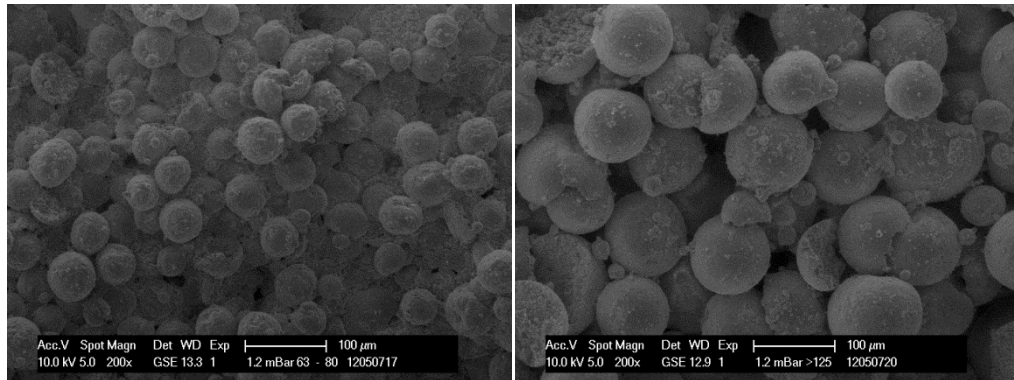


Abbildung 4-12: REM-Aufnahmen Bauteil 63-80 (links), Bauteil >125

Ersichtlich ist weiterhin, dass die Fraktionen mit den kleinsten Partikeln <32, 32-45 und 45-63 Bauteile mit sehr hoher Porosität ermöglichen und die Forderung nach hochporösen Implantaten bedienen können. Allerdings liefern Bauteile, welche mithilfe dieser Fraktionen gefertigt wurden, nur sehr geringe mechanische Festigkeiten. Daher ist ein Einsatz als Knochenersatz, selbst in mechanisch wenig belasteten Regionen, als kritisch anzusehen. Auf den folgenden REM-Aufnahmen ist der Unterschied zwischen einem Bauteil aus einer bimodalen Mischung und einem Granulat mit sehr breiter Partikelgrößenverteilung zu erkennen (s. Abbildung 4-13).

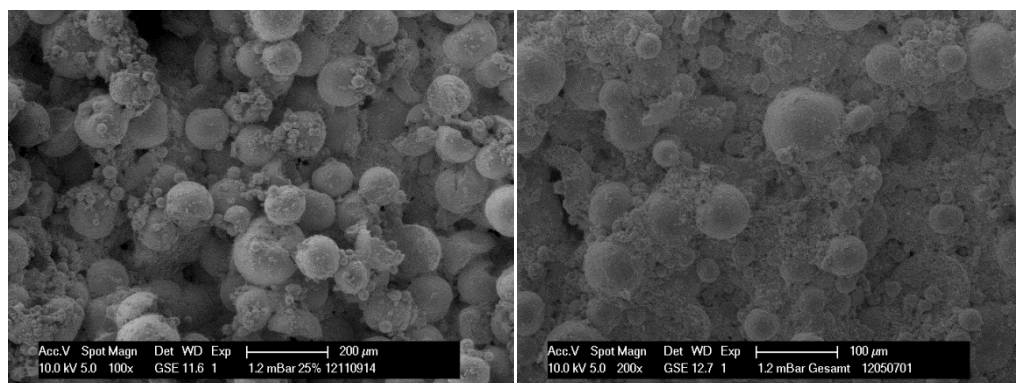


Abbildung 4-13: Bauteil aus bimodalem Granulat (>125, 25 % links), Bauteil aus Gesamtgranulat (rechts)

Ein Bauteil, welches aus einem Granulat mit bimodaler und partikelgrößenoptimierter Verteilung (>125, 25 %, links) hergestellt wurde, kann trotz größerer Porosität eine höhere



Druckfestigkeit erreichen als ein Bauteil, welches aus einem Granulat mit breiter Partikelgrößenverteilung (GG, rechts) gefertigt wurde. Durch Zugabe eines Feinanteils in eine grobe Fraktion mit größerem Partikeldurchmesser kann eine Erhöhung der Schütt- und Rütteldichte erreicht werden. Allerdings ist dieses Bauteil nach dem Sintern poröser als ein Bauteil, welches nur mit der grobkörnigen Fraktion hergestellt wurde.

Dies bedeutet, dass für die Beschaffenheit eines gesinterten Bauteils nicht nur Abschätzungen auf Basis von Dichtewerten der Ausgangsgranulate entscheidend sind, sondern auch Unterschiede im Sinterverhalten von Granulaten mit verschiedenen Partikeldurchmessern. Während die hohe Porosität von Bauteilen der Fraktion 32-45 noch mit der geringen Schütt- und Rütteldichte und der nicht optimalen Anordnung infolge der geringen Fließfähigkeit zu erklären ist, steigt die Bauteilporosität der größeren Fraktionen trotz ebenfalls steigender Schütt- und Rütteldichtewerte der Granulate an. Dies ist nur mit einem veränderten Sinterverhalten der größeren Granalien zu erklären. Das folgende Diagramm lässt den direkten Zusammenhang von Porosität und Druckfestigkeit erkennen, wohingegen eine direkte Abhängigkeit der Porosität vom Partikeldurchmesser nicht ableitbar ist (s. Diagramm 4-16).

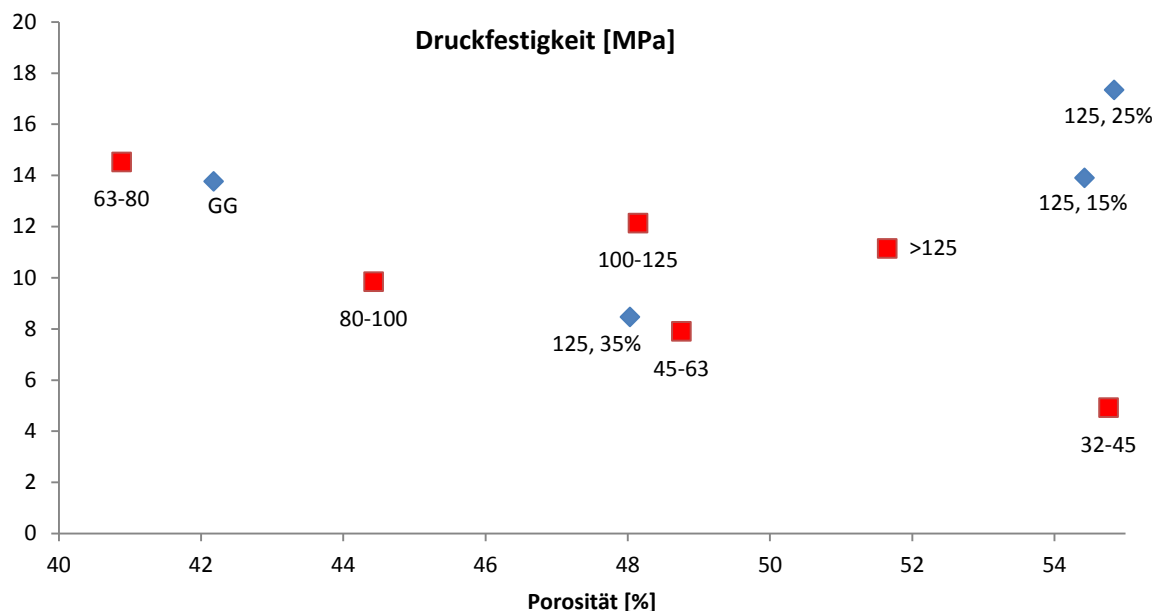


Diagramm 4-16: Zusammenhang von Druckfestigkeit und Porosität

Trotz der mit größer werdenden Partikeln steigenden Schüttdichte und damit theoretisch höheren Packungsdichte im Pulverbett, kann keine direkte Abhängigkeit der Partikelgröße

auf die Porosität festgestellt werden. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass sich beim Auftragen des Granulats im Baufeld andere Zustände einstellen, als während der Schütt- bzw. Rütteldichtemessungen.

#### 4.4 Auswahl geeigneter Granulate

Menschlicher Knochen besitzt, abhängig vom Alter des Patienten, eine Druckfestigkeit von ca. 150 MPa (Femur). Aufgrund der derzeit erreichbaren Festigkeiten von Calciumphosphatkeramiken kommen daher nur Anwendungen in nicht belasteten Regionen in Frage. So stellt das Einsatzgebiet der Gesichtsrekonstruktion eine vorstellbare Anwendung für 3D-gedruckte Knochenersatzimplantate dar. Zudem können die generativen Fertigungsverfahren in diesem Bereich besonders hilfreich sein, da sie die Fertigung von passgenauen Implantaten direkt aus Patientendaten ermöglichen. Durch das Auftrennen des Gesamtgranulats in einzelne Fraktionen und Kombination der einzelnen Partikelgrößen wurde untersucht, ob eine Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten realistisch ist.

Im Folgenden sollen anhand bestehender Anforderungen an Knochenersatzimplantate Empfehlungen für die Auswahl geeigneter Granulate gegeben werden.

- Hohe Druckfestigkeit

Sind Implantate mit hoher Druckfestigkeit erforderlich, kommen die Einzelfraktion 63-80 sowie das Gesamtgranulat (GG) und die Mischung >125, 25 % in Frage. Diese liefern Druckfestigkeiten von mehr als 12,5 MPa und wären für Anwendungen in wenig belasteten Körperregionen, wie z.B. im Bereich der Gesichtsrekonstruktion, geeignet. Die höchste Belastbarkeit besitzen Bauteile, welche aus der Mischung >125, 25 % hergestellt wurden. Diese liegt bei 15,3 MPa und damit sogar 1,5 MPa über der des Gesamtgranulats. Eine sinnvolle Zusammenstellung eines bimodalen Granulats bietet demzufolge einen signifikanten Festigkeitsgewinn gegenüber Granulaten mit breiten Korngrößenverteilungen und lässt somit eine gezielte Aufbereitung des Ausgangsmaterials überaus sinnvoll erscheinen.

- Hohe Porosität

Sind Implantate mit einer hohen Porosität notwendig, kommen die Granulate

- |              |                  |
|--------------|------------------|
| ○ 32-45      | 54,7 % Porosität |
| ○ >125, 15 % | 54,4 %           |
| ○ >125, 25 % | 54,8 %           |

in Frage. Jedoch kann die Forderung nach hoher Porosität nicht losgelöst von einer Betrachtung der mechanischen Festigkeit erörtert werden. Aus dem Granulat 32-45 hergestellte Bauteile besitzen eine mechanische Festigkeit von lediglich 4,3 MPa, was für eine Anwendung als Knochenersatzimplantat, selbst im Gesichtsbereich, nicht ausreichend ist. Dagegen liefern Bauteile der Fraktion >125, 25 % trotz der hohen Porosität von fast 55 % einen ausgezeichneten Festigkeitswert von 15,3 MPa. Ein Einsatz dieser Fraktion ist aufgrund dieser guten mechanischen Eigenschaften zu bevorzugen.

- Mögliche Postprocessing-Verfahren

Optional kann ein Granulat, welches aufgrund mangelnder Bauteilfestigkeit nicht als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Knochenersatzimplantaten infrage kommt, mittels Infiltration festigkeitstechnisch optimiert werden. Insbesondere Granulate, aus denen sich hochporöse Bauteile herstellen lassen, sind für diesen Post-Processing-Schritt geeignet, da die Aufnahme eines großen Infiltratvolumens möglich ist.

Biopolymere wie z.B. PCL, PHB oder PDLLGA eignen sich hervorragend für diese Anwendung. So lässt PCL die Festigkeit poröser Hydroxylapatitkeramik um 50 %, PDLLGA sogar um 100 % zu steigen [110]. Zusätzlich zur Druckfestigkeitszunahme verleihen Polymere den Bauteilen eine gewisse Elastizitätssteigerung.

#### 4.5 Wahl des Recoatingmechanismus

Nach Auswahl passender Granulate gemäß Anforderungen an Festigkeit und Porosität sollen im Folgenden die Anforderungen an den Schichtauftragsmechanismus diskutiert werden. Aus Sicht der Verarbeitung sind die empfohlenen Granulate, aus denen sich die festesten Bauteile herstellen lassen, als unkritisch einzustufen. Das Gesamtgranulat und die Mischung >125, 25 % weisen eine hohe Fließfähigkeit auf und können problemlos mit allen Recoatingmechanismen aufgetragen werden. Die Fraktion 63-80, welche ebenfalls sehr feste Bauteile ermöglicht, kann zumindest nicht mit der starren Klinge verarbeitet werden, da diese keine homogenen Schichten ermöglicht. Für einen akzeptablen Auftrag ist mindestens eine starre Walze erforderlich.

Am universellsten einsetzbar ist jedoch die sich entgegen der Fahrtrichtung drehende Walze. Der Implementierungsaufwand, auch bei älteren Druckern, sollte in Kauf genommen werden, da man mit dieser Technik die Mehrzahl an Granulaten bis hinab zu den Kleinstfraktionen verarbeiten kann. Die sich drehende Walze könnte zusätzlich mit einer Schwingung angeregt werden um die Granulatverteilung noch homogener zu gestalten. Ein schwingendes System eines als Klingenrecoaters ausgeführten Modells wird beispielsweise im 3D-Drucker VX 500 (voxeljet technology GmbH, Friedberg, Deutschland) verwendet. Dabei wird direkt an der Klinge ein Granulatreservoir mitgeführt. Die Schwingungsanregung kann in diesem Fall jedoch zu Entmischungerscheinungen führen. Dieser Effekt ist bei einer in Schwingung versetzten Ausführung einer sich drehenden Walze jedoch nicht zu erwarten.

Unabhängig von der Zielanwendung ist es ratsam, die Fließfähigkeit im Vorfeld zu bestimmen. Prinzipiell sind alle in dieser Arbeit vorgestellten Charakterisierungsmethoden geeignet. Allerdings wird - in Anbetracht der Tatsache, dass alle Fließfähigkeitsversuche tendenziell die gleichen Ergebnisse liefern - empfohlen, diese Materialeigenschaft mittels indirekter Methode nach Hausner und Carr durchzuführen. Aufgrund des einfachen, genormten und robusten Versuchsaufbau und -ablaufs können schnell und reproduzierbar Werte für Schütt- und Rütteldichte bestimmt werden. Zum einen können daraus Aussagen zur erwartenden Festigkeit und Dichte gemacht werden. Zum anderen kann durch Bestimmung von HR und CI Prognosen zur erwartbaren Fließfähigkeit gestellt werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der wissenschaftlichen Tätigkeit konnte am Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik ein 3D-Drucker und eine robuste Prozesskette zur Herstellung von individuellen Knochenersatzimplantaten etabliert werden. Daraufhin wurden mittels Fraktionierung eines Sprühgranulats unterschiedlich beschaffene Bauteile hergestellt und charakterisiert. Zudem wurde der Einfluss der unterschiedlichen Partikelgrößen auf die Verarbeitbarkeit im 3D-Druck untersucht.

Es konnte ein direkter Zusammenhang der mittleren Partikelgröße  $D_{50}$  auf das Fließverhalten von fraktionierten Granulaten dargestellt werden. Die Charakterisierung der Fließfähigkeit mittels Hausner Ratio, Carr's Index, Böschungswinkel, Trichterdurchmesser und Ausflussrate lieferten für alle getesteten Granulate – egal ob Einzelfraktion mit schmaler oder Gesamtgranulat und Mischungen mit breiter Partikelgrößenverteilung – tendenziell ähnliche Verläufe. Allgemein können auf Basis dieser Untersuchungen qualitative Angaben zur Fließfähigkeit von Granulaten gemacht werden. Für die Einzelfraktionen konnten explizite Werte für Hausner Ratio, Carr's Index, Böschungswinkel und Trichterdurchmesser ermittelt werden, welche Rückschlüsse auf den notwendigen Schichtauftragsmechanismus zulassen. Werte bezüglich der Ausflussrate können nur für Granulate mit einer Mindestfließfähigkeit (Trichterdurchmesser  $< 8$  mm) angegeben werden, erlauben jedoch zumindest Rückschlüsse auf den Schichtauftragsmechanismus der starren Klinge. Das Auftragen der Granulate mit breiter Partikelgrößenverteilung (Gesamtgranulat und Mischungen) war mit allen Schichtauftragsmechanismen möglich, obwohl die Werte von Hausner Ratio, Carr's Index, Böschungswinkel, Trichterdurchmesser und Ausflussrate auf eine ungenügende Fließfähigkeit im Vergleich zu den Einzelfraktionen hindeutete. Auf Basis dieser Tatsache und um Rückschlüsse auf einen erforderlichen Schichtauftragsmechanismus zuzulassen, erfolgte eine separate Auswertung von Granulaten mit schmaler und breiter Partikelgrößenverteilung.

Um eine Vergleichbarkeit von weiteren Granulaten zu ermöglichen, muss der Einfluss der Breite der Partikelgrößenverteilung weiter untersucht werden. Es wäre sinnvoll, die Spannweite einer jeden Einzelfraktion und Mischung als Eingangsparameter, z.B. in Form einer Normalisierung, bei der Auswertung zur berücksichtigen.

Ein anderer Ansatz wäre die Loslösung von anwendungsunabhängigen Testmethoden zur Fließfähigkeitsermittlung. Die Betrachtung der technischen Anforderungen des 3D-Druckens samt Schichtauftrag und deren engere Verknüpfung mit den wirklichen Anforderungen dieses Prozesses würden aussagekräftigere Resultate zur Vorhersage des notwendigen Schichtauftragsmechanismus liefern.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich durch Aufteilung eines Sprühgranulats in Fraktionen mit verschiedenen Partikeldurchmessern und deren Kombination Vorteile ergeben. Bei abgestimmter Zusammenstellung von Granulaten mit verschiedenen Durchmessern lassen sich je nach Bedarf Bauteile mit größerer Porosität oder höherer Festigkeit, als es das ursprüngliche Gesamtgranulat zugelassen hätte, geschaffen werden. Unter Umständen kann dadurch das derzeit recht schmale Einsatzgebiet von Implantatkeramiken erweitert werden.

Untersuchungen zum Einfluss der Partikelgröße auf die Beschaffenheit von 3D-gedruckten Bauteilen stehen erst seit kurzem im Blickpunkt wissenschaftlicher Untersuchungen. Weitere Eigenschaften wie z.B. Oberflächentopologie sind ebenfalls von der Partikelgröße abhängig. Die Beeinflussung der Oberflächenrauheit wäre sowohl für technische Bauteile als auch für medizinische Implantate relevant. Eine Verbesserung der Oberflächengüte von technischen Bauteilen würde das Einsatzgebiet des 3D-Druckens, insbesondere im Sinne des Rapid Prototyping, erheblich erweitern. Auch bei medizinischen Implantaten kommt der Rauheit eine große Bedeutung zu. Eine gezielte Beeinflussung dieser Materialeigenschaft könnte das Einwachsen des Implantats im Körper direkt steuern.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] C. Niedhart und F. Niethard: Klinische Anforderungen an Knochenersatzstoffe. Bioceramics in Orthopaedics - New Applications, pp. 46-50, 1998.
- [2] M. Aaboe, E. Pinholt und E. Hjørtting-Hansen: Healing of experimentally created defects: a review. British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, Bd. 33, Nr. 5, pp. 312-318, 1995.
- [3] B. Leukers, H. Güllkan, S. H. Irsen, S. Milz, C. Tille, H. Seitz und M. Schieker: Biocompatibility of ceramic scaffolds for bone replacement made by 3D printing. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Bd. 36, Nr. 12, 2005.
- [4] K. A. Hing, S. M. Best und W. Bonfield: Characterization of porous hydroxyapatite. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Bd. 10, Nr. 3, pp. 135-145.
- [5] A. Liebendörfer und S. Tröster: Hydroxylapatitkeramik im klinischen Einsatz. Histologische Befunde von 23 Patienten. Unfallchirurgie, Bd. 23, pp. 60-68, 1997.
- [6] A. Butscher, M. Bohner, S. Hofmann, L. Gauckler und R. Müller: Structural and material approaches to bone tissue engineering in powder-based three-dimensional printing. Acta Biomaterialia, Bd. 7, Nr. 3, pp. 907-920, 2011.
- [7] M. Lanzetta und E. Sachs: Improved surface finish in 3D printing using bimodal powder distribution. Rapid Prototyping Journal, 2003.
- [8] A. Butscher, M. Bohner, C. Roth, A. Ernstberger, R. Heuberger, N. Doebelin, P. von Rohr und R. Müller: Printability of calcium phosphate powders for three-dimensional printing of tissue engineering scaffolds. Acta Materialia, Bd. 8, Nr. 1, pp. 373-385, 2012.



- [9] R. Huch und K. D. Jürgens: Mensch, Körper, Krankheit. München: Urban & Fischer Verlag/Elsevier, 2007.
- [10] T. W. Bauer und G. F. Muschler: Bone graft materials. An overview of the basic science. Clinical Orthopaedics & Related Research, Bd. 371, pp. 10-27, 2000.
- [11] L. T. Kurz, S. R. Garfin und R. E. Booth Jr.: Harvesting autogenous iliac bone grafts. A review of complications and techniques. Spine, Bd. 14, Nr. 12, pp. 1324-1331, 1989.
- [12] E. Soldner und G. Herr: Knochen, Knochentransplantate und Knochenersatzmaterialien: Grundlagen, aktueller Stand und neue Entwicklungen. Trauma und Berufskrankheit, Bd. 3, Nr. 4, pp. 256-269, 2001.
- [13] D. F. Williams: Definitions in biomaterials. Proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials, Chester, 1986.
- [14] Clinical Applications of Biomaterials. National Institutes of Health Consensus Development Conference Statement, 1982.
- [15] E. Wintermantel und S. W. Ha: Medizintechnik - Life Science Engineering. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
- [16] B. D. Katthagen: Knochenregeneration mit Knochenersatzmittel. Unfallheilkunde, p. 178, 1986.
- [17] L. L. Hench und J. Wilson: An Introduction to Bioceramics. World Scientific, 1993.
- [18] M. Epple: Biomaterialien und Biomineralisation: Eine Einführung für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2003.
- [19] E. Beileites, D. Schumann, G. Schneider, W. Fried und W. Linß: 3-D-

- Referenzimplantate für den Gesichts- und Hirnschädel. Deutsches Ärzteblatt, Bd. 98, Nr. 5, pp. 244-252, 1998.
- [20] A. Quinten: Synthese von Hydroxylapatit und Untersuchungen zum De- und Remineralisierungsverhalten gesinterter Proben, 1993.
- [21] <http://www.dentsplyimplants.de>. DENTSPLY Implants , [Online]. Available: <http://www.dentsplyimplants.de/Knochenregeneration/FRIOS-Ueberblick>. [Zugriff am 28 08 2013].
- [22] J. Perret, S. O. Prasher, A. Kantzas und C. Langford: Three-Dimensional Quantification of Macropore Networks in Undisturbed Soil Cores. Soil Science Society of America Journal, Bd. 63, Nr. 6, pp. 1530-1543, 1999.
- [23] V. Karageorgiou und D. Kaplan: Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. Biomaterials, Bd. 26, Nr. 27, pp. 5474-5491, 2005.
- [24] K. A. Hing: Bioceramic Bone Graft Substitutes: Influence of Porosity and Chemistry. International Journal of Applied Ceramic Technology, pp. 184-199, 2005.
- [25] O. Gauthier, J. M. Bouler, E. Aguado, P. Pilet und G. Daculsi: Macroporous biphasic calcium phosphate ceramics influence of macropore diameter and macroporosity percentage on bone ingrowth. Biomaterials, Bd. 19, Nr. 1-3, pp. 133-139, 1998.
- [26] B. S. Chang, C. K. Lee, K. S. Hong, H. J. Youn, H. S. Ryu, S. S. Chung und K. W. Park: Osteoconduction at porous hydroxyapatite with various pore configurations. Biomaterials, Bd. 21, Nr. 12, pp. 1291-1298, 2000.
- [27] M. Mastrogiacomo, S. Scaglione, R. Martinetti und L. Dolcini: Role of scaffold internal structure on in vivo bone formation in macroporous calcium phosphate bioceramics. Biomaterials, Bd. 27, Nr. 17, pp. 3230-3237, 2006.
- [28] S. Schaefer, R. Detsch, F. Uhl, U. Deisinger und G. Ziegler: How Degradation of Calcium Phosphate Bone Substitute Materials is influenced by Phase Composition

- and Porosity. *Advanced Engineering Materials*, Bd. 13, Nr. 4, pp. 342-350, 2011.
- [29] M. Honda, T. Fujimi, S. Izumi, K. Izawa, M. Aizawa, H. Morisue, T. Tsuchiya und N. Kanzawa: Topographical analyses of proliferation and differentiation of osteoblasts in micro- and macropores of apatite-fiber scaffold. *Journal of Biomedical Materials Research*, Bd. 94, Nr. 3, pp. 937-944, 2010.
- [30] A. Bignon, J. Chouteau, J. Chevalier, G. Fantozzi, J.-P. Carret, P. Chavassieux, G. Boivin, M. Melin und D. Hartmann: Effect of micro- and macroporosity of bone substitutes on their mechanical properties and cellular response. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Bd. 14, Nr. 12, pp. 1089-1097, 2003.
- [31] R. Z. LeGeros, S. Lin, R. Rohanizadeh, D. Mijares und J. P. Legeros: Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, pp. 201-209, 2003.
- [32] K. A. Hing, S. Saeed, B. Annaz, T. Buckland und P. A. Revell: Microporosity Affects Bioactivity of Macroporous Hydroxyapatite Bone Graft Substitutes. *Key Engineering Materials*, Bd. 254-256, pp. 273-276, 2004.
- [33] J. Malmström, E. Adolfsson, A. Arvidsson und P. Thomsen: Bone Response Inside Free-Form Fabricated Macroporous Hydroxyapatite Scaffolds with and without an Open Microporosity. *Clinical Implant Dentistry and Related Research*, Bd. 9, Nr. 2, pp. 79-88, 2007.
- [34] M. Schumacher, U. Deisinger, R. Detsch und G. Ziegler: Indirect rapid prototyping of biphasic calcium phosphate scaffolds as bone substitutes: influence of phase composition, macroporosity and pore geometry on mechanical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Bd. 21, pp. 3119-3127, 2010.
- [35] G. Daculsi: Biphasic calciumphosphate concept applied to artificial bone, implant coating and injectable bone substitute. *Biomaterials*, Bd. 19, Nr. 16, p. 1473–1478, 1998.

- [36] S. H. Kwon, Y. K. Jun, S. H. Hong, I. S. Lee und H. E. Kim: Calcium Phosphate Bioceramics with Various Porosities and Dissolution Rates. *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 85, Nr. 12, pp. 3129-3131, 2002.
- [37] W. C. Hull: Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. USA Patent US000004575330B1, 19 Dezember 1989.
- [38] A. Gebhardt: *Understanding Additive Manufacturing*. München: Carl Hanser Verlag, 2011.
- [39] E. M. Sachs, J. S. Haggerty, M. J. Cima und P. A. Williams: Three-dimensional printing techniques. Patent 5204055, 1993.
- [40] M. F. Zäh: *Wirtschaftliche Fertigung mit Rapid-Technologien: Anwender-Leitfaden zur Auswahl geeigneter Verfahren*. München: Carl Hanser Verlag, 2006.
- [41] A. Gebhardt: *Generative Fertigungsverfahren: Rapid Prototyping - Rapid Tooling - Rapid Manufacturing*. München: Carl Hanser Verlag, 2007.
- [42] P. F. Jacobs: *Rapid Prototyping & Manufacturing - Fundamentals of Stereolithography*. Society of Manufacturing Engineers, 1992.
- [43] C. K. Chua, K. F. Leong und C. S. Lim: *Rapid Prototyping: Principles and Applications*. World Scientific Publishing, 2003.
- [44] A. Risse: *Fertigungsverfahren der Mechatronik, Feinwerk- und Präzisionsgerätetechnik*. Wiesbaden: Vieweg + Teubner Verlag, Springer Fachmedien, 2012.
- [45] A. Neumeister, R. Himmelhuber, C. Materlik, T. Temme, F. Pape, H. H. Gatzert und A. Ostendorf: Properties of Three-Dimensional Precision Objects Fabricated by Using Laser Based Micro Stereo Lithography. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, Bd. 3, Nr. 2, pp. 67-72, 2008.

- [46] R. Poprawe: Lasertechnik für die Fertigung. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2004.
- [47] C. K. Chua, S. M. Chou und T. S. Wong: A study of the state-of-the-art rapid prototyping technologies. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Bd. 14, Nr. 2, pp. 146-152, 1998.
- [48] J. M. Williams, A. Adewunmi, R. M. Schek, C. L. Flanagan, P. Krebsbach, S. E. Feinberg, S. J. Hollister und S. Das: Bone tissue engineering using polycaprolactone scaffolds fabricated via selective laser sintering. Biomaterials, Bd. 26, Nr. 23, pp. 4817-4827, 2005.
- [49] H. Scholze, H. Salmang und R. Telle: Keramik. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [50] M. N. Rahaman: Sintering of Ceramics. Boca Raton, USA: CRC Press, 2008.
- [51] U. Burchardt, A. E. Fischer, U. Barth, H. J. Fell, S. Schulz und P. Sitte: Bericht des Ausschusses für Bildung, Forschung und Technikfolgenabschätzung (18. Ausschuss) gemäß § 56a der Geschäftsordnung. 2009.
- [52] Sirona Dental GmbH. [Online]. Available: <http://www.sirona.com/de/>.
- [53] Align Technology BV. [Online]. Available: <http://www.invisalign.de/de/Pages/Home.aspx>.
- [54] S. Stark: Operieren nach Präzisionsmodell. Pressemitteilung - Deutsche Röntgengesellschaft e.V., 2007.
- [55] C. Polzin, S. Spath und H. Seitz: Characterization and evaluation of a PMMA-based 3D printing process. Rapid Prototyping Journal, pp. 37-43, 2013.
- [56] C. Polzin und H. Seitz: 3D-Druck von Kunststoff-Medizinprodukten. RTejournal - Forum für Rapid Technologie, Bd. 2012, 2012.

- [57] J. Giannatsis und V. Dedoussis: Additive fabrication technologies applied to medicine and health care: a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Bd. 40, Nr. 1-2, pp. 116-127, 2009.
- [58] P. H. Warnke, T. Douglas, P. Wollny, E. Sherry, M. Steiner, S. Galonska, S. T. Becker, I. N. Springer, J. Wiltfang und S. Sivananthan: Rapid prototyping: Porous titanium alloy scaffolds produced by selective laser melting for bone tissue engineering. *Tissue Engineering Part C: Methods*, Bd. 15, Nr. 2, pp. 115-124, 2008.
- [59] H. R. W. Seitz, S. Irsen, B. Leukers und C. Tille: Three-Dimensional Printing of Porous Ceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater*, Bd. 74B, Nr. 2, pp. 782-788, 2005.
- [60] B. Leukers, H. Gölkan, S. H. Irsen, S. Milz, C. Tille, M. Schieker und H. Seitz: Hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering made by 3D printing. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Bd. 16, Nr. 12, pp. 1121-1124, 2005.
- [61] H. Seitz: Dreidimensionales Drucken individualisierter Knochenersatzimplantate. *Rapid.Tech - Konferenz CD zum 1. Fachkongress Medizintechnik*, Erfurt, 2010.
- [62] K. H. Bauer, K. H. Frömming und C. Führer: *Pharmazeutische Technologie*. Stuttgart: G. Fischer Verlag, 1997.
- [63] D. Schulze, *Powders and Bulk Solids: Behavior, Characterization, Storage and Flow*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [64] S. H. Irsen, B. Leukers, C. Höckling, C. Tille und H. Seitz: Bioceramic Granulates for use in 3D Printing: Process Engineering Aspects. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. Bd. 37, Nr. 6, pp. 533-537, 2006.
- [65] Partikelgrößen- und Partikelformanalyse durch Laserbeugung zur umfassenden Charakterisierung von feinteiligen und porösen Stoffsystemen. *Partikelwelt*, Nr. 6, 2007.

- [66] D. Schulze: Pulver und Schüttgüter - Fließeigenschaften und Handhabung. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
- [67] M. J. Powell: Computer-simulated random packing of spheres. Powder Technology, Bd. 25, pp. 45-52, 1980.
- [68] W. Eden: Einfluss der Verdichtung von Kalk-Sand-Rohmassen auf die Scherbenrohddichte von Kalksandsteinen. 2011.
- [69] W. B. Fuller und S. E. Thompson: The laws of proportioning concrete. American Society of Civil Engineers, Bd. 33, pp. 223-298, 1907.
- [70] A. H. M. Andreasen: Über die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten). Kolloid-Zeitschrift, Bd. 50, Nr. 3, pp. 217-228, 1930.
- [71] C. C. Furnas: The relations between specific volume, voids and size composition in systems of broken solids of mixed sizes. Bureau Of Mines Report of Investigations, Bd. 2894, 1928.
- [72] F. Schwanda: Der Bestwert der Kornzusammensetzung von Betonzuschlagstoffen. Der Bauingenieur, Bd. 31, pp. 41-46, 1956.
- [73] D. R. Dinger: Particle Calculations for Ceramists. Dinger Ceramic Consulting Services, 2001.
- [74] M. J. Leppmeier: Kugelpackungen von Kepler bis heute. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1997.
- [75] F. Podczek und M. Sharma: The influence of particle size and shape of components of binary powder mixtures on the maximum volume reduction due to packing. International Journal of Pharmaceutics, Bd. 137, Nr. 1, pp. 41-47, 1996.
- [76] F. Zok, F. F. Lange und J. R. Porter: Packing density of composite powder mixtures.

Journal of the American Ceramic Society, Bd. 74, Nr. 8, pp. 1880-1885, 1991.

- [77] K. Lochmann: Dichteo Optimierung und Strukturanalyse von Hartkugelpackungen. 2009.
- [78] R. K. McGeary: Mechanical packing of spherical particles. Journal of The American Ceramic Society, Bd. 44, Nr. 10, pp. 513-522, 1961.
- [79] P. Boch und J. C. Nièpce, Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2010.
- [80] E. Santiso und E. A. Muller: Dense packing of binary and polydisperse hard spheres. Molecular Physics, Bd. 100, Nr. 15, pp. 2461-2469, 2002.
- [81] T. Stovall, F. de Larrard und M. Buil: Linear packing density model of grain mixtures. Powder Technology, Bd. 48, Nr. 1, pp. 1-12, 1986.
- [82] J. Haußelt: Packungsdichte von Pulvern. 2010.
- [83] R. P. Dias, J. A. Teixeira, M. G. Mota und A. Yelshin: Particulate binary mixtures: Dependence of packing porosity on particle size ratio. Industrial & Engineering Chemistry Research, Bd. 43, Nr. 24, pp. 7912-7919, 2004.
- [84] C. Geisenhanslüke: Einfluss der Granulometrie von Feinstoffen auf die Rheologie von Feinstoffleimen. 2008.
- [85] J. Rodriguez, C. H. Allibert und J. Chaix: A computer method for random packing of spheres of unequal size. Powder Technology, Bd. 47, Nr. 1, pp. 25-33, 1986.
- [86] T. Reschke: Der Einfluss der Granulometrie der Feinstoffe auf die Gefuegeentwicklung und die Festigkeit von Beton. Schriftenreihe der Zementindustrie, Bd. 62, 2001.
- [87] H. J. Herrmann, R. Mahmoodi Baram und M. Wackenhut: Searching for the perfect packing. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, Bd. 330, Nr. 1, pp.



77-82, 2003.

- [88] W. Müller: Mechanische Grundoperationen und ihre Gesetzmäßigkeiten. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2007.
- [89] A. Santomaso, P. Lazzaro und P. Canu: Powder flowability and density ratios: the impact of granules packing. Chemical Engineering Science, Bd. 58, Nr. 13, pp. 2857-2874, 2003.
- [90] E. Teunou, J. Fitzpatrick und E. Synnott: Characterisation of food powder flowability. Journal of Food Engineering, Bd. 39, Nr. 1, pp. 31-37, 1999.
- [91] A. J. Forsyth, S. Hutton und M. J. Rhodes: Effect of cohesive interparticle force on the flow characteristics of granular material. Powder Technology, 2002.
- [92] Q. Li, V. Rudolph, B. Weigl und A. Earl: Interparticle van der Waals force in powder flowability and compactibility. International Journal of Pharmaceutics, Bd. 280, Nr. 1-2, pp. 77-93, 2004.
- [93] H. Schubert: Properties of particles and particulate food systems. Journal of Food Engineering, Bd. 6, pp. 1-32, 197.
- [94] A. J. Forsyth, S. R. Hutton, C. F. Osborne und J. Rhodes: Effects of interparticle force on the packing of spherical granular material. Physical Review Letters, Bd. 87, Nr. 24, 2001.
- [95] H. Schubert: Food particle technology. Part I: Properties of particles and particulate. Journal of Food Engineering, pp. 1-32, 1987.
- [96] M. Scheel, R. Seemann, M. Brinkmann, M. Di Michiel, A. Sheppard, B. Breidenbach und S. Herminghaus: Morphological clues to wet granular pile stability. Nature Materials, Bd. 7, pp. 189-193, 2008.
- [97] N. Mitarai und F. Nori: Wet granular materials. Advances in Physics, Bd. 55, Nr. 1-2,

pp. 1-45, 2006.

- [98] Z. Fournier, D. Geromichalos, S. Herminghaus, M. M. Kohonen, F. Mugele, M. Scheel, M. Schulz, B. Schulz, C. Schier, R. Seemann und A. Skudelny: Mechanical properties of wet granular materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bd. 17, Nr. 9, pp. 477-502, 2005.
- [99] S. Herminghaus: Dynamics of wet granular matter. *Advances in Physics*, Bd. 54, Nr. 3, 2005.
- [100] H. Seitz, U. Deisinger, B. Leukers, R. Detsch und G. Ziegler: Different Calcium Phosphate Granules for 3-D Printing of Bone Tissue Engineering Scaffolds. *Advanced Engineering Materials*, Bd. 11, Nr. 5, pp. B11-B46, 2009.
- [101] P. H. Warnke, H. Seitz, F. Warnke, S. T. Becker, S. Sivananthan, E. Sherry, Q. Liu, J. Wiltfang und T. Douglas: Ceramic scaffolds produced by computer-assisted 3D printing and sintering: Characterization and biocompatibility investigations. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Bd. 93B, Nr. 1, pp. 212-217, 2010.
- [102] DIN EN 725-9: Hochleistungskeramik - Prüfverfahren für keramische Pulver - Teil 9: Bestimmung der Schüttdichte.
- [103] DIN EN 725-8: Hochleistungskeramik - Prüfverfahren für keramische Pulver - Teil 8: Bestimmung der geklopften Schüttdichte.
- [104] J. Staniforth: Powder flow. *Pharmaceutics: The Science of Dosage form Design*, 1996.
- [105] J. Prescott und R. Barnum: On Powder Flowability. *Pharmaceutical Technology*, Bd. 24, Nr. 10, p. 60, 2000.
- [106] V. Ganesan, K. A. Rosentrater und K. Muthukumarappan: Flowability and handling characteristics of bulk solids and powders – a review with implications for DDGS.

Biosystems Engineering, Bd. 101, pp. 425-435, 2008.

- [107] M. Achor, A. Oyi und A. B. Isah: Some Physical Characteristics of Microcrystalline Starch obtained from Maize and Cassava. *Continental J. Pharmaceutical Sciences*, 2010.
- [108] R. Kasiram und A. Raj: Influence of fluidity and Hausner's ratio in the process behaviour of P/M of Al -% wt Cu Composite. *Innovative Systems Design and Engineering*, Bd. 2, Nr. 7, 2011.
- [109] S. T. Becker, H. Bolte, O. Krapf, H. Seitz, T. Douglas, S. Sivananthan, J. Wiltfang, E. Sherry und P. Warnke: Endocultivation: 3D printed customized porous scaffolds for heterotopic bone induction. *Oral Oncology*, Bd. 45, Nr. 11, pp. e181-e188, 2009.
- [110] P. Drescher, S. Spath und H. Seitz: Improvement of Mechanical Properties of Bone Tissue Engineered Scaffolds through Sintering and Infiltration with Biopolymers. *Biomedical Engineering*, Innsbruck, 2013.
- [111] R. Chumnanklang, T. Panyathanmaporn, K. Sitthiseripratip und J. Suwanprateeb: 3D printing of hydroxyapatite- Effect of binder concentration in pre-coated particle on part strength. Elsevier Science, 2006.
- [112] S. Yang, K. Leong, D. Zhaohui und C. Chua: The Design of Scaffolds for use in Tissue Engineering. Part I. Traditional Factors. *Tissue Engineering*, Bd. 7, Nr. 6, pp. 679-689, 2001.
- [113] E. Vorndran, M. Klarner, U. Klammert, L. M. Grover, S. Patel, J. E. Barralet und U. Gburek: 3D Powder Printing of Beta-Tricalcium Phosphate Ceramics Using Different Strategies. *Advanced Engineering Materials*, Bd. 10, Nr. 12, pp. B67-B71, 2008.
- [114] T. Wohlers: Wohlers Report 2010. 2010.

- [115] D. Tadic und M. Epple: Mechanically stable implants of synthetic bone mineral by cold isostatic. *Biomaterials*, Bd. 24, Nr. 25, pp. 4565-4571, 2003.
- [116] E. Sachs, M. Cima, P. Williams, D. Brancazio und J. Cornie: Three Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly from a CAD Model. *Journal of Engineering for Industry*, Bd. 114, Nr. 4, pp. 481-488, 1992.
- [117] D. W. Hutmacher, M. Sittinger und M. V. Risbud: Scaffold-based tissue engineering: rationale for computer-aided design and solid free-form fabrication systems. *Trends in Biotechnology*, pp. 354-362, 2004.
- [118] A. Presler: Optimierung von photosensitiven Harzen für eine neu entwickelte Mikro-Stereolithographieanlage. Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik, Universität Rostock, 2013.

## 7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: 3D-Druckprozess (links), Individuelles Knochenersatzimplantat (rechts)	2
Abbildung 2-1: Der menschliche Knochen [9]	7
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung von Porentypen	15
Abbildung 2-3: Überblick der generativen Fertigungsverfahren mit Unterscheidung nach Aggregatzustand des Ausgangsmaterials [41]	20
Abbildung 2-4: Supportfrei hergestelltes Bauteil aus ABS, FDM-Prozess am Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik (LFM), Universität Rostock	22
Abbildung 2-5: Aufbau und Funktionsprinzip der Stereolithographie [44]	23
Abbildung 2-6: Links: SL-Schädel und Implantat (Hydroxylapatit) zur Rekonstruktion eines Jochbeindefekts, Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik (LFM), Universität Rostock, rechts: Mikro-SL-Modell der Bremer Stadtmusikanten (Nanoscribe GmbH, Eggenstein-Leopoldshafen)	24
Abbildung 2-7: Prinzip des 3D-Drucks	25
Abbildung 2-8: 3D-gedruckte Bauteile aus PMMA, links: Medizinisches Anschauungsmodell, rechts: Demobauteil (LFM Rostock)	26
Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Transportwege von Materie zum Sinterhals [49]	27
Abbildung 2-10: Abgebrochener Sinterhals (Material: Wolfram) [49]	28
Abbildung 2-11: Modelle zur präoperativen Planung (Herstellungsverfahren v.l.n.r.: SL, 3D-Druck, SLS) [54]	29
Abbildung 2-12: Sprühtrockner mit unterschiedlicher Zerstäubungsarten: Zentrifugalzerstäubung (links), Düsenzerstäubung (rechts) [49]	31
Abbildung 2-13: Aufgeplatzte Sprühgranalien [64] (links), sprühgranuliertes HA, Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik, Universität Rostock (rechts)	32
Abbildung 2-14: Summenverteilung	33
Abbildung 2-15: Partikelgrößenverteilung eines sprühgetrockneten Hydroxylapatitgranulats	34
Abbildung 2-16: Kontaktwinkel einer Flüssigkeit	35
Abbildung 2-17: Bravais-Gitter	37
Abbildung 2-18: Anordnungen verschiedener Kugelpackungen	38
Abbildung 2-19: Einfluss des Volumenverhältnisses auf die Packungsdichte [81]	39
Abbildung 2-20: 2-dimensionale Darstellung bimodaler Packungen: links mit $R=7$ ; rechts mit $R>7$	39
Abbildung 2-21: Packungsdichte in Abhängigkeit des Durchmesserhältnisses $R$ [82]	40
Abbildung 2-22: Theoretische Betrachtung der Packungsdichte bimodaler Packungen in Abhängigkeit des Volumenanteils der großen Fraktion (nach Haußelt)	42
Abbildung 2-23: Füll- und Sperrkorn	43
Abbildung 2-24: Schüttguteigenschaften in Abhängigkeit der Partikelgröße [95]	47
Abbildung 2-25: Kapillarbrücke zwischen zwei kugelförmigen Partikeln	48

<b>Abbildung 2-26: Anzahl der Kapillarbrücken in Abhängigkeit des Flüssigkeitsgehaltes unter Idealbedingungen [98]</b>	<b>51</b>
<b>Abbildung 3-1: Siebturm</b>	<b>54</b>
<b>Abbildung 3-2: Prozesskette</b>	<b>55</b>
<b>Abbildung 3-3: CAD-Modell des herzustellenden Bauteils</b>	<b>56</b>
<b>Abbildung 3-4: Anordnung der STL-Modelle im virtuellen Bauraum</b>	<b>57</b>
<b>Abbildung 3-5: Datensatz für 3 Schichten als Bitmap-Stapel (2-Bit-Bitmaps)</b>	<b>57</b>
<b>Abbildung 3-6: STL-Modell ohne Kanalnetzwerk, Realteil mit Kanalnetzwerk</b>	<b>58</b>
<b>Abbildung 3-7: 3D-Drucker am Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik, Universität Rostock</b>	<b>59</b>
<b>Abbildung 3-8: Elektromechanisches Ventil (Quelle: The LEE Company, Westbrook, USA)</b>	<b>60</b>
<b>Abbildung 3-9: Signalaufbereitung und Druckkopfansteuerung</b>	<b>60</b>
<b>Abbildung 3-10: Ansteuerung des Druckkopfes</b>	<b>61</b>
<b>Abbildung 3-11: Fluidaufbereitung</b>	<b>62</b>
<b>Abbildung 3-12: 3D-Druckprozess</b>	<b>62</b>
<b>Abbildung 3-13: Entnahme und Entpacken</b>	<b>63</b>
<b>Abbildung 3-14: Sinterkurve</b>	<b>63</b>
<b>Abbildung 3-15: Keramische Bauteile im Sinterofen</b>	<b>64</b>
<b>Abbildung 3-16: Schrumpfung infolge Sintern</b>	<b>64</b>
<b>Abbildung 3-17: Messung der Schüttdichte</b>	<b>65</b>
<b>Abbildung 3-18: Messung der Rütteldichte</b>	<b>66</b>
<b>Abbildung 3-19: Schüttgutfestigkeit <math>\sigma_c</math> in Abhängigkeit von der Verfestigungsspannung <math>\sigma_1</math>; Bereiche unterschiedlicher Fließfähigkeit</b>	<b>67</b>
<b>Abbildung 3-20: Messung des Böschungswinkels</b>	<b>69</b>
<b>Abbildung 3-21: Messung des kleinstmöglichen Auslaufdurchmessers</b>	<b>69</b>
<b>Abbildung 3-22: Schichtauftragsmechanismen</b>	<b>70</b>
<b>Abbildung 3-23: Anschleifen der Bauteile</b>	<b>71</b>
<b>Abbildung 3-24: Druckversuch Zwick/ Roell Z 0,5</b>	<b>72</b>
<b>Abbildung 3-25: Bestimmung von <math>m_2</math> mittels Tensiometer</b>	<b>73</b>
<b>Abbildung 4-1: REM-Aufnahmen des Gesamtgranulats HA SP 19</b>	<b>76</b>
<b>Abbildung 4-2: REM-Aufnahmen der Fraktion 100-125 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>77</b>
<b>Tabelle 4-3: Referenzwerte für Böschungswinkel für verschiedene Schichtauftragsmechanismen (Einzelfractionen)</b>	<b>88</b>
<b>Abbildung 4-4: Zerfallener Probekörper infolge zu geringer Grünteilfestigkeit</b>	<b>93</b>
<b>Abbildung 4-5: Flüssigkeitsfilm auf dem benetzten Granulat</b>	<b>93</b>
<b>Abbildung 4-6: Links: Abgrenzung der Probekörper zum unbenetzten Granulat, Rechts: Rissbildung bei hohem Bindereintrag</b>	<b>93</b>

<b>Abbildung 4-7: Scaffold für Tierversuch mit zentralem Versorgungs kanal - Grünling (links), gesintert (rechts), Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik, Universität Rostock</b>	<b>96</b>
<b>Abbildung 4-8: Verschiedene Scaffolddesigns</b>	<b>96</b>
<b>Abbildung 4-9: REM-Aufnahmen: Makroporosität im Schnitt (links), Versinterte Granalien (Mitte), Verklebtes HA-Granulat eines Grünteils (rechts)</b>	<b>97</b>
<b>Abbildung 4-10: Benchmarkbauteil zur Bewertung der darstellbaren Steg- und Spaltbreite</b>	<b>97</b>
<b>Abbildung 4-11: Probekörper für Druckfestigkeitsuntersuchungen (links) und Porositätsmessung (rechts)</b>	<b>98</b>
<b>Abbildung 4-12: REM-Aufnahmen Bauteil 63-80 (links), Bauteil &gt;125</b>	<b>100</b>
<b>Abbildung 4-13: Bauteil aus bimodalem Granulat (&gt;125, 25 % links), Bauteil aus Gesamtgranulat (rechts)</b>	<b>100</b>